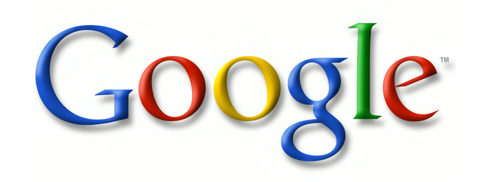
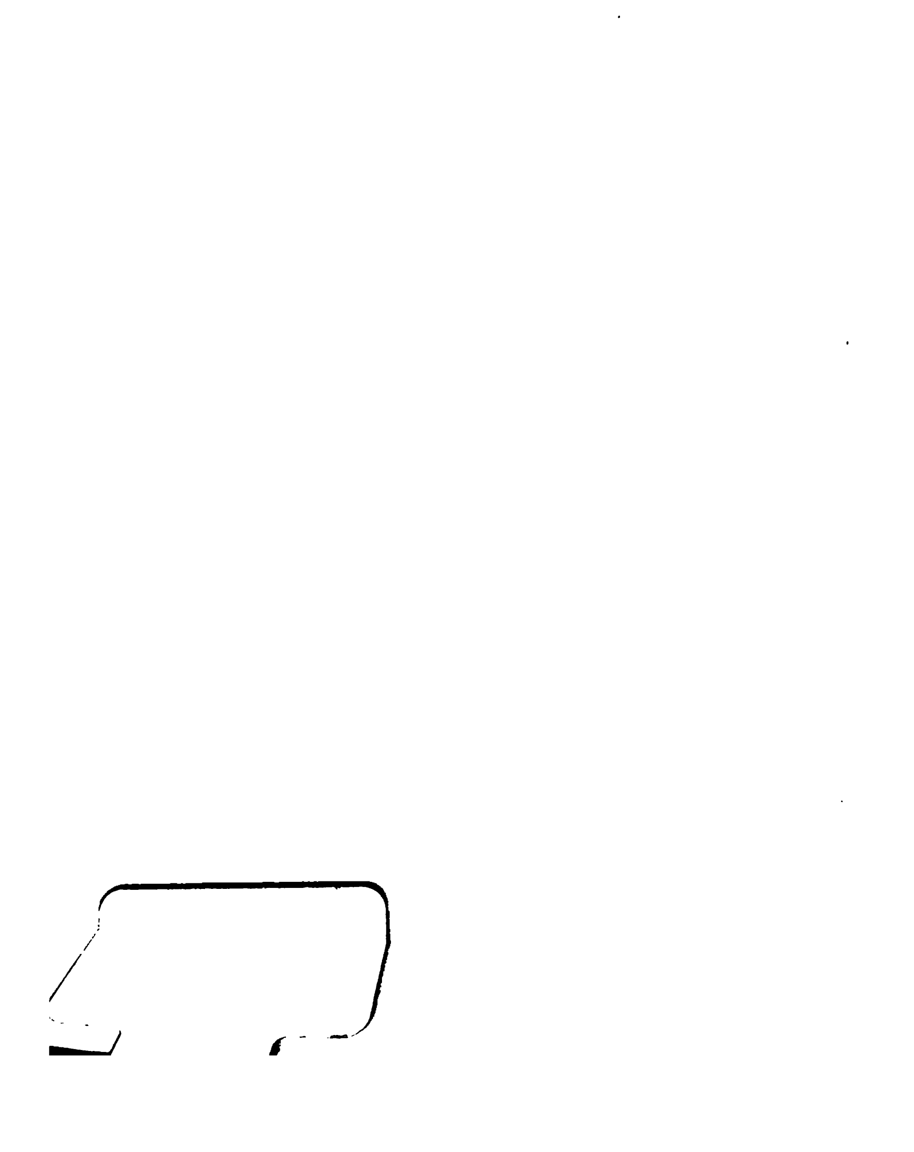




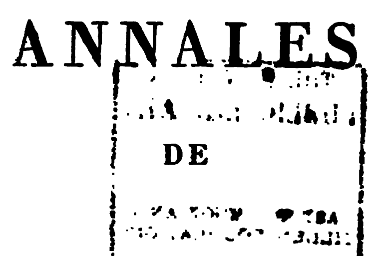
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME XLVI.

ANNALES



DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

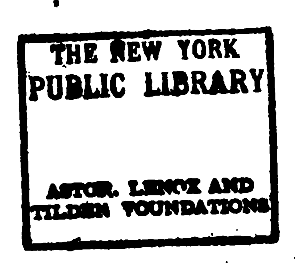
Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME QUARANTE-SIXIÈME.

A PARIS,

Chez CROCHARD, Libraire, rue et place de l'Ecole-de-Médecine, n° 13.

1831.



DE L'IMPRIMERIE DE V^{e}. THUAU,
rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Notice *sur quelques phénomènes produits à la surface libre des fluides, en repos ou en mouvement, par la présence des corps solides qui y sont plus ou moins plongés, et spécialement sur les ondulations et les rides permanentes qui en résultent.*

Par M. Poncelet, chef de bataillon du Génie.

En examinant, M. Lesbros et moi, lors de nos premières expériences de 1827 sur la dépense des orifices carrés de 20 c. de côté, les particularités de forme qui distinguent la veine jaillissant de cet orifice sous de fortes charges (1), nous avons eu l'occasion de remarquer un phénomène très-intéressant, et dont l'explication nous a d'abord embarrassés : la surface de la nappe de cette

(1) Voyez le chap. III de notre *Mémoire sur la dépense des orifices rectangulaires verticaux à grandes dimensions*, présenté à l'Académie royale des Sciences, le 16 novembre 1829.

veine, qui répond au côté supérieur de l'orifice, se trouvait recouverte d'un réseau de deux systèmes de *stries* ou de *rides* proéminentes qui se croisaient réciproquement sous un certain angle, de manière à former une infinité de losanges dont les côtés correspondans étaient à peu près parallèles et également inclinés sur le plan vertical qui contient l'axe de l'orifice. A en juger d'après les simples apparences, nous eussions été tentés de croire que le phénomène était dû à un croisement réel des filets fluides à la surface supérieure de la veine; mais, en considérant qu'un pareil croisement ne se présente en aucune des circonstances où l'on a occasion d'observer la rencontre de courans convergens dans l'intérieur des rivières ou des bassins d'eau quelconques, nous avons, sans hésitation, rejeté une pareille explication du phénomène. M. Savart, membre de l'Académie royale des sciences, se trouvait alors à Metz, et, dans la visite qu'il fit de notre appareil, nous ne manquâmes pas d'appeler son attention sur ce singulier phénomène, et de lui exposer notre opinion au sujet du croisement apparent des filets fluides, que l'un de nous comparait à certains phénomènes d'ondulations, et dont il attribuait la cause uniquement aux obstacles qu'éprouvait l'eau en rasant le bord supérieur de l'orifice. M. Savart jugea, comme nous, que le fait méritait d'être étudié, et il nous encouragea à entreprendre, à ce sujet, les expériences nécessaires.

Plus tard, en démontant la plaque mince de cuivre qui formait le bord supérieur de l'orifice, on reconnut que l'arête de ce bord était hérissée d'une infinité d'aspérités ou de dentelures très-fines et très-capables de

troubler le mouvement du fluide à sa surface supérieure. Or, quand on eut fait disparaître ces dentelures, et que l'arête dont il s'agit eut été parfaitement dressée dans les ateliers de précision de l'École d'application, on vit aussi les rides disparaître, et la nappe correspondante de la veine présenter aux yeux la plus grande continuité de forme, et réfléchir la lumière comme le ferait le miroir le plus parfait. Pour nous rendre encore mieux raison du phénomène des rides, lors de la reprise de nos expériences en 1828, et en découvrir, s'il se pouvait, la véritable cause, nous approchâmes de la surface du fluide, parallèlement au plan de l'orifice, une rangée de tiges métalliques terminées par des pointes très-fines et semblables à celles qui devaient nous servir pour relever les profils de la veine; nous vîmes avec satisfaction les rides se reproduire et découper la surface du fluide suivant des réseaux absolument analogues à ceux que nous avions observés d'abord, et d'autant plus réguliers et plus distincts qu'ici ces rides prenaient leur origine en des points rangés à des distances égales et très-appréciables.

Nous avions déjà eu occasion, lors de nos expériences sur la *roue hydraulique à aubes courbes mue par dessous* (Voyez le Mémoire sur ces roues, 3e partie, nos 34, 35 et 36), de faire des observations analogues, en relevant avec un appareil de tiges métalliques équidistantes les profils des veines fluides qui servaient à faire mouvoir le modèle de cette roue. Mais le phénomène n'étant point aussi apparent et ne se présentant pas sous des formes aussi mathématiques, attendu l'irrégularité et la faiblesse du courant, nous n'y donnâmes pas une

attention assez sérieuse ; et ce que nous avions alors entrevu, sans beaucoup d'intérêt, ne se reproduisit à notre esprit que lorsque nous eûmes de nouveau sujet d'observer la formation des rides dans nos expériences de 1827. A dater de cette dernière époque, nous avons varié l'expérience de différentes manières, soit avec plusieurs pointes, soit avec une seule, et nous y avons vu la source d'un ordre de phénomènes analogue à celui des ondes qui se produisent à la surface d'une eau tranquille dont on a légèrement ébranlé quelques parties; mais qui, dans le fond, en sont très-distincts et méritent d'être observés à part, à cause des singularités qu'ils présentent et de la constance qui leur est propre.

Malheureusement la nécessité de continuer, sans interruption, la suite de nos recherches relatives à la dépense des orifices à grandes dimensions, et la disposition jusqu'ici peu favorable de nos appareils; nous ont empêché d'étudier d'une manière spéciale les lois mathématiques du phénomène des rides, et de préparer les bases de leur théorie.

Les observations et les recherches, dues à l'un de nous, se réduisent, à peu de chose près, à ce qui suit ; et, quoiqu'elles n'aient point acquis le caractère de précision et de rigueur qu'on est en droit d'exiger dans des questions de cette nature, nous avons pensé que les faits qu'elles concernent étaient en eux-mêmes, et attendu leur nouveauté (1), assez dignes d'intérêt pour fixer l'attention des physiciens et des géomètres.

---

(1) En comparant les phénomènes qui forment l'objet de cette Notice, avec le sujet des nombreuses expériences faites

Lorsqu'on approche légèrement l'extrémité d'une tige fine, formée par une substance solide quelconque, de la surface supérieure d'un courant d'eau bien réglé ou constant (fig. 1re), il se forme aussitôt à cette surface une quantité de *rides* proéminentes, *CAD*, *cad*, *c'a'd'*, enveloppant de toutes parts le point de contact *A* de la tige et du fluide, et présentant l'aspect d'une série de courbes paraboliques qui s'envelopperaient les unes les autres, et auraient pour axe de symétrie ou pour grand axe commun une droite *AB* passant par le point *A* dont il s'agit, et dirigée dans le sens même du courant en ce point, ainsi que l'indiquent les flèches de la figure. L'extrémité inférieure de la tige occupe le sommet de la première parabole intérieure *CAD*, qui sert comme de limite commune à toutes les autres ; le nombre des rides paraît d'ailleurs être infini, et elles sont disposées entre elles à des intervalles distincts qui croissent avec leur distance au point de contact *A*. Ces rides sont aussi d'autant moins saillantes et d'autant moins prononcées qu'elles sont situées plus loin de la tige, et elles cessent bientôt d'être apparentes à la surface du fluide, à peu près de la manière que cela a lieu pour les ondes ordinaires provoquées par un léger mouvement excité à la surface des eaux tranquilles ; mais il y a cette différence ici que les rides sont parfaitement immobiles et inva-

---

en Allemagne, par MM. E. H. Weber et W. Weber, lesquelles se trouvent décrites dans l'ouvrage intitulé : *Théorie des ondulations fondée sur l'expérience* (Leipzig, 1825), on s'assurera que nos recherches n'ont rien de commun avec celles de ces habiles physiciens.

riables de forme tant que l'état de repos de la tige et de mouvement du courant n'est pas changé ; de plus, au lieu de persister plus ou moins après que cette tige a été enlevée, le phénomène disparaît brusquement, et à l'instant même où le liquide abandonne l'extrémité inférieure de la tige, à laquelle il n'est plus retenu vers la fin qu'en vertu de l'adhérence.

Un fait digne de remarque, c'est que la présence d'une portion plus ou moins grande de la tige, dans l'intérieur du fluide, n'est point nécessaire pour la production du phénomène des rides, et qu'il se maintient, dans toute son intensité et avec des apparences constantes, pendant tout le temps où l'adhérence suffit pour tenir une certaine portion du fluide en suspension au-dessous de l'extrémité inférieure de la tige. Or, on peut conclure de là que le phénomène s'opère essentiellement à la surface supérieure du fluide, et dépend très-peu des circonstances de mouvement qui ont lieu dans son intérieur, par suite de la présence du corps solide. Cela paraît clair ; en effet, quand on vient à plonger entièrement dans le courant, et horizontalement, une tige déliée, suffisamment longue et recourbée verticalement à l'une de ses extrémités, quelque près qu'on approche cette extrémité de la surface supérieure du fluide, en la maintenant toujours enfoncée au-dessous de cette surface, les rides n'ont pas lieu ; mais elles se reproduisent avec toutes les circonstances ordinaires, dès que la tige atteint et surmonte quelque peu cette surface.

Il est également digne de remarque que, quand le courant se trouve limité par des parois plus ou moins voisines de la tige, et parallèles à la direction générale

des filets fluides, le phénomène des rides se reproduit de la même manière et avec des circonstances sensiblement identiques à celles qui auraient lieu si ces parois n'existaient pas, ou si la masse du fluide était indéfinie; c'est-à-dire que la disposition, la forme et les dimensions des rides sont sensiblement les mêmes, à cela près qu'elles se trouvent brusquement coupées ou interrompues par les parois solides qui limitent le courant, comme on le voit représenté (fig. 2), sans éprouver d'ailleurs aucune sorte d'inflexion, de déviation ou de réflexion; l'action de la paroi n'ayant d'autre effet ici que de soulever, à l'ordinaire, la surface générale du niveau du fluide.

Ces remarques donnent déjà une idée du phénomène des rides; mais en voici d'autres également très-propres à la compléter, et à montrer la corrélation qui existe entre leur production et l'état du mouvement du fluide.

Lorsqu'on ne consulte que les apparences extérieures du phénomène, on est tenté de croire que les molécules du courant dévient de leurs routes naturelles, en décrivant, de part et d'autre du corps, chacune des branches qui constituent les rides; et cette illusion est d'autant plus à remarquer, qu'elle peut souvent induire en erreur dans des circonstances où l'on a intérêt à reconnaître la direction vraie des filets fluides d'un courant, par exemple, à la rencontre de ce courant et d'un corps ou d'un obstacle quelconque placé dans son intérieur, et qui excède sa surface, tels qu'un pilot, un bateau, une pile de pont, etc.

En effet, le phénomène des rides se manifeste également à l'entour des corps de dimensions plus ou moins

grandes, et dont une partie excède le niveau de l'eau, si ce n'est que ces rides s'étendent plus au loin, sont plus larges, plus saillantes, et forment par conséquent des courbes moins déliées et moins distinctes. Les aspérités qui hérissent la surface de ces corps donnent lieu d'ailleurs à une multitude de rides secondaires et très-apparentes, qui feraient volontiers croire que les molécules fluides y éprouvent une sorte de réflexion et des déviations considérables dans la direction naturelle de leurs mouvemens. Ces circonstances sont surtout remarquables dans les canaux et les rivières rapides, dont les bords sont parsemés d'inégalités ou d'obstacles saillant à la surface, tels que des herbes, des roseaux, etc. : or, il est aisé de se convaincre que les déviations apparentes, éprouvées par le fluide à la rencontre de ces obstacles, sont de pures illusions.

Pour cela, il suffira de projeter des corpuscules légers à la surface du courant, et en avant de la tige dont le contact détermine le système des rides ; on verra ces poussières suivre exactement le fil général de l'eau, et traverser les courbes dessinées par les rides sans dévier sensiblement de leur route, même lorsqu'elles arriveront à une petite distance de la tige, et il n'y aura, en quelque sorte, que les particules qui se présenteront droit à l'épaisseur de cette tige, qui éprouveront une légère déviation dans la direction de leur mouvement. Il en est tout autrement quand le corps, plongé dans le fluide, a des dimensions considérables ; la déviation des molécules, aux environs de ce corps, devient nécessairement très-forte, et il arrive que les courbes des rides s'écartent très-peu, vers leur sommet, de la forme

qu'affectent réellement les filets fluides ; d'où il résulte qu'alors on est doublement tenté de confondre la trace entière de ces rides avec les routes véritables des molécules : or, ces routes étant distinctes des rides pour le cas d'une pointe fine mise en contact avec le courant, il est clair qu'elles doivent l'être aussi, quelle que soit la grandeur de l'obstacle plongé dans ce courant.

Il résulte aussi des observations qui précèdent, que, si l'on fait, dans un courant uniforme et rectiligne, au travers des rides produites à sa surface par la présence d'une pointe solide et immobile *A* (fig. 1 et 2), des coupes verticales parallèles à la direction générale de ce courant ou à l'axe commun *AB* des rides, on obtiendra pour les intersections de la surface supérieure du fluide, des courbes *mnp*, *m'n'p'* (fig. 3), composées chacune de deux parties distinctes *mn* et *np*, *m'n'* et *n'p'* ayant leur origine commune *nn'* aux différens points de la courbe *CAD* (fig. 1 et 2) qui sert de limite à toutes les rides, et dont l'une, celle d'aval, *np* ou *n'p'* (fig. 3), sera sensiblement rectiligne, et l'autre, celle d'amont, *mn* ou *m'n'*, formera une suite d'ondulations ayant pour limite supérieure les points qui appartiennent aux sommets des diverses rides, et pour limite inférieure ceux qui correspondent à peu près aux milieux des intervalles successifs de ces rides. Or, soit que l'on considère les ondulations dans un même profil, soit que l'on considère les ondulations qui se correspondent dans des profils différens ou qui appartiennent aux mêmes rides, l'amplitude de ces ondulations, c'est-à-dire leur hauteur verticale, sera d'autant moindre, et l'intervalle qui les sépare d'autant plus grand, que les points auxquels

les appartiennent se trouveront plus éloignés (fig. 1 [illegible] de la courbe *CAD* qui leur sert de limite commune, [illegible] la droite *AB* qui est l'axe commun à toutes les [illegible] comme en même temps les lignes brillantes ou [illegible] qui déterminent les apparences de ces rides de- [illegible] de plus en plus déliées ou plus fines, il faut [illegible] supposer à la sommité qui limite vers le haut les ondulations, une forme de plus en plus aiguë, ainsi que nous avons tâché de le faire sentir sur les profils de la figure 3. Enfin, on doit se ressouvenir que la courbe [illegible] de chacun de ces profils indique la route même suivie par les molécules situées à la surface du liquide; ce dont on s'assure directement en projetant à cette surface, ainsi que cela a été indiqué ci-dessus, des particules de poussière très-fines, et observant avec attention le mouvement de ces particules, en plaçant l'œil sur le côté du courant et à une petite distance au-dessus de sa surface.

On peut, d'après cela, se former une idée assez exacte de la nature de la surface supérieure qui limite une masse fluide en mouvement, quand on a mis en contact avec cette surface l'extrémité d'une tige déliée; et l'on peut prévoir à l'avance que les phénomènes qui se produiront par suite de plusieurs obstacles semblables, seront analogues à ceux qui ont lieu pour les systèmes d'ondes simultanées produites à la surface des eaux tranquilles, c'est-à-dire que les rides ou ondulations, provoquées par ces différens obstacles, coexisteront en se superposant et se croisant les unes les autres sans s'influencer réciproquement, ainsi qu'il arrive pour toutes les oscillations très-petites et simultanées des corps.

Or, c'est ce qu'on peut en effet constater par des observations directes : en plongeant successivement, ou à la fois, deux ou plusieurs tiges fines dans un même courant et à des distances quelconques les unes des autres, on obtient toujours le même système de rides pour chaque tige, et ces différens systèmes se superposent exactement aux points de leurs rencontres mutuelles, sans que leur forme en soit aucunement altérée (Voyez fig. 4). C'est d'ailleurs ainsi qu'on peut s'expliquer la formation du réseau de rides croisées qui recouvrait, lors de nos expériences de 1827, la nappe supérieure de la veine jaillissant de l'orifice carré de 20 c. de côté.

Revenons au cas d'une seule tige, et observons que lorsqu'il s'agit d'un courant rectiligne et uniforme, c'est-à-dire tel que les diverses routes suivies par les molécules fluides sont des droites parallèles, et que la vitesse de ces molécules est partout la même ou constante, non-seulement les courbes des rides sont invariables de forme pour chaque position individuelle de la tige, mais qu'encore elles le sont pour les diverses positions distinctes de cette tige.

Lorsque le mouvement de la masse fluide n'est que *permanent* en chaque point, et varie d'un point à un autre, ainsi que cela a lieu dans la plupart des cas pour les courans naturels des canaux et des rivières, les rides affectent une forme particulière relative à l'état du courant par rapport au point où l'on a plongé la tige, et qui est stable ou invariable tant qu'on laisse cette tige au même lieu, mais qui varie quand on la transporte d'un lieu dans un autre. Enfin, quand l'état du mouvement change non-seulement d'un point à un autre du courant, mais

encore change à chaque instant et pour un même point donné, la forme et la situation des rides relatives à une position déterminée de la tige, varient aussi continuellement en suivant en chaque point toutes les fluctuations qu'éprouvent et la direction et l'intensité de la vitesse en ce point.

L'examen attentif de ces changemens de forme et de position des rides produites à la surface d'un courant quelconque par la présence d'une pointe fine serait donc très-propre à faire juger, au simple coup d'œil, de l'état même du mouvement en chacun des points de cette surface, et pour chacun des instans successifs où l'on voudrait l'observer. Mais cela suppose qu'on ait fait, à l'avance et sur des courans donnés, une étude suivie de l'influence réciproque de l'état de ces courans et de la forme affectée par les rides ; étude beaucoup trop compliquée et trop délicate pour que nous ayons pu jusqu'ici nous en occuper. Il nous suffira d'analyser séparément l'influence de l'accélération de vitesse et du changement de direction des filets fluides dans un courant constant, en observant du reste que les apparences du phénomène sont à peu près les mêmes, soit que la surface supérieure de ce courant soit parfaitement plane, soit qu'elle affecte une courbure quelconque stable.

Relativement à la direction des filets fluides, nous avons déjà fait observer qu'elle influe essentiellement sur la direction de l'axe de symétrie *AB* (fig. 1 et 2) des longues branches des rides, c'est-à-dire que cet axe tend toujours à se placer dans le fil général de l'eau au point de contact *A* de la tige ; et comme les filets fluides d'un courant naturel permanent se meuvent presque

toujours dans des directions et avec des vitesses qui sont sensiblement constantes pour une certaine étendue de ce courant, il s'ensuit que les parties distinctes des longues branches des rides doivent conserver encore une forme à très-peu près symétrique par rapport à cet axe, et peu différente de celle qui se rapporterait à un courant rectiligne uniforme qui aurait la même vitesse et la même direction.

L'observation de ce qui arrive quand on approche la pointe d'une tige métallique de la surface d'une veine fluide dont les filets convergent fortement entre eux au sortir d'un orifice, donne même lieu de penser que la position et la forme des longues branches des rides dépend bien plus de l'intensité de la vitesse en chaque point de la surface que de la direction propre de cette vitesse ou des filets fluides en ce point. En effet, en mettant la pointe d'une tige fine en contact avec la nappe supérieure de la veine dont il a été plusieurs fois fait mention dans le cours de cette Notice, nous avons remarqué que la forme des rides changeait très-peu avec la position de la tige sur cette nappe, et que leurs longues branches, prolongées sans altération sensible jusqu'aux deux arêtes de *striction* qui limitent de part et d'autre cette nappe, étaient à peu près les mêmes que pour un courant rectiligne et uniforme d'une vitesse comparable à celle de la veine, et qui eût eu pour direction générale celle des filets fluides qui correspondent à la position particulière de la tige. Ce n'est pas d'ailleurs sans quelque étonnement que nous avons vu ces longues branches des rides se prolonger sur les nappes latérales de la veine en changeant brusquement de di-

rection par rapport à celle qu'elles avaient suivie sur la nappe supérieure, et affecter à peu près la même forme que si la pointe qui termine la tige avait été placée sur l'arête même qui sert de limite commune à ces nappes.

Voici maintenant ce que l'observation nous a appris de plus positif et de plus digne d'intérêt relativement à l'influence de l'intensité de la vitesse du courant sur la forme des rides.

Considérant toujours un courant permanent, on trouve 1° que les rides formées à sa surface sont imperceptibles quand sa vitesse est moyennement au-dessous de 25 c. par seconde ; 2° qu'elles sont d'autant plus distinctes, d'autant plus déliées que la vitesse est plus grande ; 3° que le nombre des rides se multiplie aussi à mesure que la vitesse du courant augmente, surtout aux environs du point de contact de la tige, de sorte que l'intervalle compris entre elles va continuellement en diminuant, sans que pour cela leur saillie diminue à beaucoup près dans le même rapport ; les forces attractives qui déterminent cette dénivellation à son origine restant constamment les mêmes, et l'influence du changement de route des molécules liquides et des remous formés à leur rencontre avec la tige allant au contraire sans cesse en augmentant ; 4° enfin, que les longues branches des rides se resserrent de plus en plus, ou se rapprochent de leur axe commun parallèle à la direction générale du courant ; de sorte que la courbure au sommet de ces mêmes rides augmente continuellement, et diminue vers l'extrémité des branches à peu près comme dans l'hyperbole ordinaire lorsque les asymptotes qui lui servent de limite viennent à se rapprocher entre elles

en formant des angles de plus en plus aigus, sans que la position de leur sommet change : il y a néanmoins cette différence entre les deux cas, que les branches des rides semblent conserver une certaine courbure, même à une distance assez grande du sommet, et se rapprocher continuellement de la forme d'un angle mixtiligne, composé de deux arcs de cercle décrits d'un très-grand rayon, et qui s'opposeraient réciproquement leur concavité.

La figure 5 offre l'exemple des rides qui se forment autour du point de contact *A* d'une tige fixe, et d'un courant dont la vitesse est d'environ 30$^{c.}$ par seconde; et la figure 6, celui des rides qui se rapportent à une vitesse de 2 à 3 mètres de ce même courant. Quand la vitesse surpasse 5 à 6 mètres, les différentes rides paraissent se réduire en une seule formant un angle mixtiligne très-aigu au point *A*; circonstance qui peut être due, soit à ce que la grande ténuité des rides, situées à une certaine distance en amont de ce point, les empêcherait d'être aperçues, soit à ce qu'elles se sont réellement toutes réunies ou confondues avec leur limite commune *CAD*.

Puisque la forme, la disposition et la grandeur des rides produites à la surface d'un courant par une tige immobile, ont la relation la plus intime avec l'état du mouvement des filets fluides qui le composent, et particulièrement avec la direction et l'intensité de la vitesse au point où l'on a placé la tige, on voit qu'il en résulte un moyen précis de déterminer cette vitesse, en chaque point, par des opérations géométriques très-simples, et qui consisteront à relever certaines dimensions de la ride intérieure *CAD*, qui sert de limite aux autres, ou à

mesurer l'intervalle compris entre un certain nombre déterminé de rides, le long de l'axe *AB* qui leur est commun; puis à comparer ces données de l'observation avec celles qui auront été recueillies à l'avance sur des courans factices ou naturels, dont le régime uniforme aurait été déterminé avec exactitude par des moyens directs, par exemple à l'aide de flotteurs ou de quelques données particulières de calculs.

Ce nouveau procédé pour mesurer en chaque point la vitesse à la surface libre des courans est d'autant plus remarquable qu'il pourra servir avantageusement dans les cas même où les autres procédés seraient tout-à-fait inapplicables, notamment quand il s'agira de courans très-rapides, ou dont le régime varierait d'une manière appréciable dans une étendue limitée. Il exigera, il est vrai, des recherches préalables et assez délicates pour découvrir la loi des modifications subies par les rides, selon les changemens de vitesse ou de régime du courant; mais, outre que cette loi ne paraît pas très-difficile à découvrir par la voie de l'expérience et pour le cas des courans permanens, il y a encore tout lieu d'espérer, d'après les progrès récens de l'analyse physico-mathématique, que la question ne tardera pas à être soumise aux lois du calcul, dès qu'elle aura excité convenablement l'attention des habiles géomètres auxquels ces progrès sont dus.

Le phénomène des rides ou ondes fixes se présente en effet, pour le cas d'un courant uniforme et d'un obstacle très-petit mis en contact avec la surface libre, sous des apparences tellement constantes, tellement régulières, qu'il semble, au premier aperçu, que son interprétation

mathématique doive être d'une difficulté bien moindre que ne l'est celle de la propagation des ondes ordinaires excitées, une fois pour toutes, à la surface d'une eau tranquille. En effet, les circonstances du mouvement changent ici continuellement avec le temps, tandis qu'elles en sont totalement indépendantes dans le phénomène des rides, qui paraît se produire et se maintenir dans toute son intensité, en vertu de la dénivellation de la surface du fluide due principalement aux forces attractives exercées par la tige sur les molécules de cette surface qui l'avoisinent immédiatement. Quoi qu'il en soit, des recherches expérimentales sur les rides paraissent en elles-mêmes assez dignes d'intérêt pour être tentées, et M. Lesbros et moi avons l'intention de les entreprendre dès que nos expériences sur la dépense des orifices prolongés par des canaux réguliers nous offriront l'occasion d'opérer sur des courans à régime à peu près uniforme et bien connu à l'avance. En attendant ces expériences positives, les observations qui font le sujet de la présente notice pourront servir à mettre sur la voie, sinon d'une théorie mathématique, du moins d'une explication physique satisfaisante du phénomène des rides. C'est dans cette vue que nous allons ajouter quelques nouvelles données à celles qui précèdent, et qui nous paraissent propres à compléter l'idée qu'on doit se former de ce même phénomène.

Remarquons d'abord que, lorsqu'au lieu de laisser dans une position invariable l'extrémité inférieure d'une tige fine rasant la surface libre d'une masse fluide animée d'un mouvement uniforme, on fait, au contraire, mouvoir, suivant une direction rectiligne horizontale et avec

une vitesse constante, cette même extrémité de la tige, à la surface d'une masse fluide en repos, les apparences produites par les ondes excitées à cette surface sont entièrement semblables à celles qui ont lieu dans l'autre cas, pour le même mouvement relatif de la tige et du fluide, c'est-à-dire, que la forme et la position des rides sont les mêmes quand on les rapporte à la direction du mouvement dont il s'agit. La seule différence qui paraisse exister entre les deux cas, c'est que, dans le premier, les rides sont invariables à la fois de forme et de position, tandis que, dans le second, elles cheminent, toujours sans changer de forme, avec la vitesse propre de la tige et comme si elles lui étaient invariablement liées; d'où il résulte par conséquent que celles qui avaient lieu dans chacune des positions antérieures de cette tige disparaissent complètement sans laisser derrière elles aucune trace apparente à la surface du fluide : ce phénomène est tel qu'on croirait volontiers que le déplacement de la tige n'a d'autre effet que de pousser les rides en avant d'elle et d'un mouvement commun sur la surface immobile et de niveau du fluide.

Il serait difficile, dans le cas actuel, de relever géométriquement la forme apparente des rides, à cause du mouvement de transport qui les anime, et par conséquent il serait aussi très-difficile de s'assurer que cette forme est identiquement la même, dans des circonstances semblables d'ailleurs, que quand c'est le fluide qui se meut et que la tige reste en repos. Mais on pourrait y parvenir, sans beaucoup de difficultés, en donnant à une certaine masse de fluide enfermée dans un vase d'une étendue convenable, une vitesse uniforme suivant une

direction déterminée, et dont une tige verticale fixe viendrait à raser la surface pendant le mouvement de transport général. Il est évident, en effet, que la position absolue des ondes serait, pour ce cas, entièrement invariable par rapport aux objets extérieurs. D'ailleurs on pourrait réaliser de plusieurs manières différentes le mouvement uniforme de la masse fluide, soit en laissant flotter le vase qui la contient à la surface d'un courant régulier, soit en le faisant cheminer, avec une vitesse constante, à la surface d'une masse fluide en repos sur laquelle il flotterait.

On ne peut pas douter que les rides qui seront formées à la surface du fluide, dans cette dernière hypothèse, ne soient identiquement les mêmes que celles qui seraient formées à la surface du même fluide supposé en repos, si l'on faisait, dans les deux cas, mouvoir l'extrémité inférieure de la tige avec une vitesse et dans une direction exactement semblables par rapport aux parois qui limitent le fluide : en effet, toutes les circonstances physiques de l'un et de l'autre mouvement seraient identiques dans les deux cas, et il n'y aurait de modifié, à chaque instant, que la position absolue de la masse fluide par rapport aux objets extérieurs qui sont considérés comme vraiment fixes dans l'espace.

Les coupes formées par les rides restant donc parfaitement immobiles dans le second cas, ainsi que la tige, on aurait par là un moyen très-précis et très-commode de relever géométriquement ces courbes. Mais on pourrait aussi arriver au même but, dans le premier, en liant d'une manière invariable le mouvement de la tige ver-

ticale destinée à raser la surface en repos du fluide à celui d'un pont volant ou de deux bateaux accouplés et convenablement échafaudés pour recevoir l'observateur, et auxquels on imprimerait un mouvement uniforme dans une direction déterminée par des moyens faciles à imaginer.

Nous ne prétendons pas d'ailleurs, à l'aide de ces raisonnemens, prouver que les rides qui seraient formées par la présence d'une pointe fine à la surface libre d'un courant naturel soient mathématiquement les mêmes que celles qui ont lieu dans le cas ci-dessus d'une masse fluide animée d'un mouvement de transport général et commun; car, dans le courant naturel le mieux réglé, la vitesse n'est jamais la même en chaque point de la surface et de l'intérieur de la masse : elle est, comme on sait, plus forte au milieu que près des rives et à la surface qu'au fond; mais comme les variations de cette vitesse sont réellement peu considérables pour une étendue limitée de la section d'un courant d'une certaine largeur, comme il suffira ici de considérer une portion assez petite des courbes dessinées par les rides, afin d'en déduire la vitesse correspondante, on voit qu'on peut, sans graves inconvéniens et en attendant que des vérifications convenables aient été faites, admettre que, dans une telle étendue, ces courbes sont identiques avec celles qu'on obtiendrait pour une masse de fluide animée d'un mouvement de transport général. C'est donc en définitive cette dernière question abstraite qu'il s'agirait de soumettre au calcul, si l'on voulait arriver à une interprétation physico-mathématique du phénomène des rides, en négligeant ainsi les altérations de mou-

vement qu'éprouvent réellement les différentes parties d'un courant naturel par suite des actions plus ou moins fortes exercées par les parois solides qui le contiennent.

Recherches *sur l'Acide cyanique.*

Par MM. Wöhler et J. Liebig.

Après la découverte du cyanogène, si importante pour la théorie chimique, on essaya de le combiner avec l'oxigène, en poursuivant, par rapport à celui-ci, son analogie remarquable avec le chlore et le soufre. Le célèbre auteur de la découverte du cyanogène lui-même avait animé cette idée. Conformément à cette analogie, on essaya de produire de l'acide cyanique par l'action mutuelle d'un alcali et du cyanogène. On réussit en effet, d'une part, en dissolvant du cyanogène à l'état de gaz dans de l'alcali caustique, et de l'autre, en faisant calciner l'alcali au milieu du gaz.

De l'une et de l'autre manière on obtint un mélange de cyanure métallique et de cyanate d'alcali; et ces expériences, quoique peu complètes, suffirent pour démontrer l'existence d'un acide oxigéné de cyanogène. (*Annales de Poggendorf*. LXXI. 95.)

Peu de temps après, on imagina d'autres procédés qui permirent de préparer cet acide plus aisément et en quantité plus abondante. On remarqua que, étant combiné aux bases puissantes, il possédait une grande stabilité, même à des températures élevées; et c'est en

profitant de cette circonstance, qu'il fut possible de le préparer par un procédé tout-à-fait inattendu, et en quantité suffisante pour le soumettre à des recherches plus étendues.

Ce procédé consiste à calciner un cyanure métallique avec une substance riche en oxigène, et à le transformer en cyanate d'oxide, sans que le carbone du cyanogène puisse se changer en acide carbonique. On réussit mieux en prenant un mélange de ferro-cyanure de potassium avec du nitrate de potasse, ou, ce qui est encore préférable, avec du peroxide de manganèse. Après l'avoir fait calciner, on en retire le cyanate de potasse formé par de l'alcool bouillant, d'où il se sépare par le refroidissement en cristaux.

On n'était pas encore parvenu à isoler cet acide. Les expériences qu'on avait faites dans cette intention ont montré qu'il se décompose en contact avec de l'eau, à l'instant même qu'on le sépare d'une base. Une petite quantité échappe à la décomposition, se dégageant avec l'acide carbonique produit, et se rend sensible par une odeur forte, pénétrante et semblable à celle de l'acide acétique ou de l'acide sulfureux.

On obtint cet acide un peu plus stable, en décomposant par de l'acide hydrosulfurique le cyanate d'argent tenu en suspension dans l'eau. Le cyanate d'argent sec, traité par du gaz acide hydrochlorique, donne cet acide, à ce qu'il paraît, combiné à une certaine proportion d'eau : dans cet état, il n'est que très-peu stable.

Les produits de la décomposition de l'acide cyanique dans l'eau sont de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Cette décomposition a présenté un moyen facile

de calculer la quantité de ses élémens, et plus tard des analyses directes ont complètement confirmé les résultats du calcul.

Quelque temps après, l'examen plus rigoureux des cyanates a conduit à la découverte, importante peut-être pour la chimie organique, que cet acide cyanique combiné à l'ammoniaque produit de l'*urée*, corps d'où on ne peut plus rètirer, comme des autres sels ammoniacaux, ni l'acide ni la base; ou, si l'on veut, que l'urée, qui se trouve dans l'urine des animaux sans jouir des propriétés d'un sel, présente la même composition que le cyanate d'ammoniaque.

Il existait un autre fait non moins inexplicable, qui fut découvert peu de temps avant, et qui se rapporte à l'histoire de l'acide cyanique : c'est que le corps renfermé dans les composés fulminans d'argent et de mercure est un acide qui, malgré les propriétés les plus différentes, présente absolument la même composition que l'acide cyanique.

Après qu'il fut prouvé par des analyses rigoureuses que l'acide cyanique contient de l'oxigène et du cyanogène en proportions égales, M. Sérullas découvrit une combinaison de chlore et de cyanogène, qui avec de l'eau se transforme en acide hydrochlorique et en une espèce d'acide cyanique solide, cristallisé et non décomposable par l'eau. D'après son analyse, il renferme, pour un atome de cyanogène, deux atomes d'oxigène. Il paraissait donc très-convenable de donner à ce nouvel acide le nom d'*acide cyanique*, et de changer celui de l'autre en *acide cyaneux*.

Puisque l'urée a tant de rapport avec cet objet, on

a examiné de plus près ses propriétés, et on a trouvé que par la distillation sèche cette substance se décompose en carbonate d'ammoniaque et en acide cyanique de Sérullas. Par les mêmes recherches, on s'est assuré que l'acide pyrourique primitivement découvert par Scheele, qu'on avait pris pour un acide particulier, est absolument identique avec cet acide cyanique, et que le sublimé de la distillation sèche de l'acide urique se compose en partie d'acide cyanique et en partie d'urée.

C'est jusqu'à ce point qu'on était parvenu dans les recherches sur cette matière si étendue; mais tant de choses étaient restées encore à étudier et à expliquer, que nous nous sommes réunis dans le but d'éclairer par un travail commun, au moins jusqu'à un certain degré, un objet qui paraît, dans quelque cas, plein de contradictions. Les résultats les plus importans qui nous paraissent se déduire de nos recherches présentées dans ce Mémoire, c'est que nous croyons pouvoir démontrer plusieurs cas analogues à la formation de l'urée artificielle; de nouveaux exemples de transformation d'un corps dans un autre sans changement de composition; de nouveaux exemples d'isomerie analogues aux deux oxides d'étain, aux deux acides phosphoriques et aux deux acides tartriques.

De l'Urée.

La production de l'urée par l'acide cyaneux et l'ammoniaque s'accorde tellement avec l'analyse de M. Prout, qu'on peut considérer la composition de ce corps comme l'un des faits chimiques dont la vérité est hors de doute; mais pourtant les produits de sa distillation sèche, qui,

selon les expériences connues jusqu'ici, consistent en acides cyanique et carbonique et en ammoniaque, sont tout-à-fait incompatibles avec cette composition.

La formation de l'acide cyanique, corps qui contient plus d'oxigène que l'urée, reste donc absolument inexplicable dans le cas où, outre l'ammoniaque, il ne se forme pas une autre combinaison de cyanogène, qui renferme de l'hydrogène, ou qu'il ne se dégage pas de l'azote ou du carbone; mais de tout cela rien ne se fait remarquer.

Pour avoir toute certitude sur les produits qui se forment, nous les avons recueillis dans un appareil dans lequel rien ne pouvait nous échapper. Nous aperçûmes que la couche légère et cristalline dans le col de la cornue dans laquelle on distilla l'urée, dissoute dans de l'eau et évaporée, donna des cristaux d'urée, même lorsqu'elle était prise dans des endroits où l'effet d'un bouillonnement paraissait tout-à-fait impossible.

Par conséquent, il est évident que l'urée s'y était régénérée. En outre, ce sublimé, traité par des acides, développa de l'acide cyaneux et de l'acide carbonique; ce qui démontre, comme nous le prouverons plus tard, la présence d'un véritable cyanite d'ammoniaque. Puis, en faisant passer les produits gazeux par un ballon rempli d'acide muriatique, de manière qu'on pouvait recueillir l'acide carbonique, nous trouvâmes qu'au commencement de l'expérience il ne se dégagea que de l'ammoniaque, et que seulement vers la fin de l'expérience on obtenait de l'acide carbonique.

Mais la quantité d'acide carbonique ne fut, sous aucun rapport, en proportion avec le gaz ammoniac. De

17 gram. d'urée pure, on a eu à peine 92 cc. de gaz acide carbonique. Ainsi on peut admettre comme certain qu'il ne se forme point d'acide carbonique pendant la décomposition de l'urée, et que cet acide est le produit de la décomposition du cyanite d'ammoniaque par l'acide hydrochlorique.

Si, en proportion de l'urée employée, il ne s'était formé qu'un seul atome d'acide carbonique, nous aurions dû avoir de ces 17 gram., au lieu de 92 cc., au moins 1000 cc. de gaz acide carbonique. Nous répétons ici que le sublimé cristallin qui, pendant la distillation de l'urée, se forme dans le col de la cornue et dans le récipient, est du cyanite d'ammoniaque qui jouit des propriétés des autres cyanites et qui se transforme en urée par l'évaporation de sa dissolution aqueuse. Il n'y avait aucune trace d'une autre combinaison de cyanogène ou d'azote à l'état de gaz ou de charbon mis à nu; le résidu ne contenait non plus de l'acide oxalique.

Si l'on ne chauffe l'urée que jusqu'au point où de l'acide cyanique commence à s'en séparer, et qu'on la laisse se refroidir, le résidu est du cyanate d'ammoniaque; et, outre une petite quantité d'urée non décomposée, il ne renferme aucune autre combinaison.

D'après ces résultats, les produits de la distillation sèche de l'urée ont été réduits à deux : de l'ammoniaque, dont la plus grande quantité se dégage, et de l'acide cyanique qui, à peu de chose près, restait dans la cornue; néanmoins la production de l'acide cyanique n'était pas moins inexplicable qu'auparavant.

C'est ce qui nous engagea à répéter l'analyse de l'urée, afin de nous rassurer sur la composition de ce corps;

nous nous servîmes d'urée incolore et en cristaux très-purs qui ne montraient pas la moindre disposition à attirer l'humidité de l'air et à s'y liquéfier.

Chauffée à 100° c., cette urée n'avait rien perdu de son poids. Brûlée par de l'oxide de cuivre, elle a donné un mélange gazeux qui renfermait volumes égaux d'azote et d'acide carbonique. Le nitrate d'urée (1) décomposé par le même procédé a fourni de l'acide carbonique et de l'azote dans le rapport de 1 : 2.

0,0734 gram. d'urée ont donné à 0° et 28''B. 54,44 cc. de gaz. Puis de 1,200 gram. d'urée on a obtenu 0,725 d'eau.

Ainsi l'analyse présente, sur 100 parties :

Carbone.....	20,02 ;
Azote.......	46,73 ;
Hydrogène...	6,71 ;
Oxigène.....	26,54.

Ces résultats sont tellement d'accord avec ceux de Prout et la composition théorique de 1 atome de cyanite d'ammoniaque et de 1 atome d'eau, que leur exactitude ne peut plus être révoquée en doute.

Or, il est maintenant tout simple que la composition de l'acide cyanique, telle que M. Sérullas l'avait trouvée, nous devait devenir très-suspecte ; car, étant exacte, la formation de cet acide pendant la distillation de l'urée resterait un phénomène absolument incompatible avec

---

(1) Qui, selon M. Prout, contient :

$$(N^2 C^2 O + O H^2 + N^2 H^6) + 2 N^2 O^5 ;$$

ce qui est confirmé par cette analyse.

les lois ordinaires de la nature. Nous fûmes par conséquent forcés de soumettre l'acide cyanique à de nouvelles recherches.

Analyse de l'acide cyanique de M. Sérullas.

Le corps blanc ou blanc-jaunâtre, c'est-à-dire, l'acide cyanique encore impur, qui reste après la distillation de l'urée, retient une certaine quantité d'ammoniaque, qu'il en faut ôter dans tous les cas en le dissolvant dans un acide.

L'acide cyanique se purifie parfaitement et très-vite, en dissolvant le résidu de cette distillation dans de l'acide sulfurique concentré et chaud; on ajoute après de l'acide nitrique goutte à goutte jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence et que le liquide soit devenu incolore.

L'acide sulfurique étant refroidi, on ajoute de l'eau, qui précipite de l'acide cyanique en état de poudre cristalline d'une blancheur éclatante.

L'acide cyanique coloré en jaune peut être purifié de même si on le fait dissoudre dans une dissolution bouillante de chlore et en le laissant cristalliser, ou en faisant passer du chlore gazeux dans de l'acide cyanique impur en suspension dans l'eau; il s'y dissout et s'en dépose parfaitement blanc à mesure que la liqueur perd son chlore et qu'il se forme de l'acide hydrochlorique.

L'acide cyanique s'obtient en très-grands et très-beaux cristaux si, après en avoir fait une dissolution saturée et bouillante, on l'évapore à moitié au bain de sable à une température de 60° à 80°, et on le laisse refroidir avec le bain.

L'acide cristallisé renferme une certaine quantité d'eau de cristallisation qui s'en dégage à l'air et le laisse à l'état de poudre blanche : quoique la quantité en eût été déjà déterminée par l'un de nous, il ne nous a pas paru superflu de la fixer de nouveau.

1,322 part. d'acide cristallisé ont perdu à la température de l'eau bouillante 0,285 d'eau = 21,56 p. cent. L'oxigène de cette eau s'élève aux deux tiers de l'oxigène contenu dans l'acide anhydre ; comme nous le verrons plus tard.

Pour déterminer le poids de l'acide cyanique, nous avons examiné ses combinaisons avec l'oxide d'argent et la potasse.

Le cyanate d'argent se prépare en précipitant le nitrate d'argent par le cyanate d'ammoniaque. C'est un précipité blanc floconneux, qui, à l'état sec, n'est pas noirci par l'action de la lumière.

0,705 gram. de cyanate d'argent ont donné	0,565 de chlorure.
0,665	0,528
1,370.	1,093.

Le sel consiste donc en

Oxide d'argent....	64,45 ;
Acide cyanique...	35,55 ;
	100,00 ;

et le poids de l'atome de l'acide, calculé d'après cette analyse, est 797,371 ; celui de l'oxide d'argent étant 1451,607.

Le cyanate de potasse cristallisé, qu'on obtient par

l'évaporation d'une dissolution de l'acide dans la potasse caustique, est toujours un sel acide, même si la liqueur contient un excès de potasse. Pour avoir le cyanate neutre de potasse, il faut mêler avec de l'esprit-de-vin la solution alcaline de l'acide cyanique ; il se dépose de la liqueur en aiguilles cristallines blanches et très-fines. Redissous et évaporé, il se décompose ; on a des cristaux de sel acide et la liqueur devient alcaline. A la distillation sèche, il fond et bouillonne vivement ; il se décompose en carbonate d'ammoniaque qui se sublime et en cyanite de potasse qui reste.

Le cyanate acide de potasse est très-peu soluble dans l'eau ; il cristallise en cubes blancs et très-brillans. Chauffé jusqu'à la fusion, il se dégage de l'acide cyaneux ; il se sublime un corps blanc insoluble dans l'eau, et il reste du cyanite de potasse. Il n'y a dégagement ni d'acide carbonique ni d'azote, et le sel sec n'est pas noirci. 0,540 gram. de cyanate acide de potasse ont donné 0,235 gram. de chlorure de potassium, d'où l'on calcule pour la composition de ce sel :

Acide cyanique...	72,6 ;
Potasse..........	27,4.
	100,0.

C'est donc un cyanate acide contenant deux fois autant d'acide que le sel neutre, ainsi que la comparaison avec le sel d'argent le prouve. Le poids atomique de l'acide cyanique, selon cette analyse, est de 776,5 ; celui de la potasse étant 589,916.

Pour déterminer la composition de l'acide cyanique, nous l'avons brûlé par de l'oxide de cuivre ; on a obtenu

de l'acide carbonique et de l'azote dans le rapport de 2 à 1.

I. 0,080 gram. acide cyanique anhydre ont fourni à 0° et 28″ B. 61,2 cc. de gaz = 20,4 cc. de cyanogène.

II. 0,079 gram. du même acide ont donné, dans les mêmes circonstances, 60,69 cc. de gaz = 20,23 de cyanogène.

La composition de l'acide cyanique, calculée d'après ces résultats, est de :

I.	48,75	cyanogène	à 31,25 oxigène.
II.	47,44	———	à 31,56
	96,19		62,81.

Cette proportion de cyanogène et d'oxigène correspond à celle de 329,911 de cyanogène et de 200 oxigène, ou d'un atome du premier et de deux atomes du second, résultat qui s'accorde exactement avec l'analyse de M. Sérullas.

Nous avouons qu'un pareil résultat nous jetait dans de nouveaux embarras, car le but de nos recherches, savoir : de parvenir à une explication nette de la production de cet acide de l'urée, nous paraissait absolument impossible, d'après cette composition de l'acide cyanique. La singulière action de l'acide cyaneux sur l'ammoniaque, c'est-à-dire, la formation de l'urée, paraissait cacher un secret de la nature organique; l'espérance, quoique peu certaine, d'en trouver la clef, nous excita à de nouvelles recherches. On verra que la liaison de ces phénomènes n'est pas moins remarquable que les propriétés de l'urée le sont sous d'autres rapports.

Après l'analyse de l'acide cyanique nous fûmes encore

une fois rappelés à l'analyse de l'urée. Cette fois nous la fîmes sur une très-grande échelle, mais le résultat fut absolument le même que le précédent.

Cependant, dans les analyses de l'acide cyanique, on avait constamment remarqué une certaine quantité d'eau, que d'abord on attribuait à l'oxide de cuivre, parce qu'on n'avait pas pris un soin excessif d'en chasser l'humidité hygroscopique, supposant toujours travailler avec un acide cyanique, c'est-à-dire, avec un corps exempt d'hydrogène.

Mais, dans une expérience préparée à dessein, avec toutes les précautions possibles, on remarqua pourtant une quantité considérable d'eau, qui par conséquent devait appartenir à la composition de l'acide cyanique.

De 1,200 gram. d'acide cyanique anhydre, nous avons obtenu, en le brûlant par l'oxide de cuivre, 0,260 d'eau =21,666 p. cent. Dans une seconde expérience, 2,400 gr. d'acide ont fourni 0,515 gram. d'eau = 21,46 p. c.

Enfin, une troisième expérience faite avec de l'acide cyanique sec, préparé par M. Sérullas lui-même du chloride de cyanogène, et que nous devions à la complaisance de Mr H. Rose, qui l'avait des mains de M. Sérullas, a donné 0,070 gram. d'eau, c'est-à-dire, 21,605 p. c.

Il paraîtra étonnant peut-être que cette quantité d'hydrogène ait pu nous échapper dans nos premières expériences, mais il était plus facile de commettre que d'éviter cette erreur, étant, comme nous, pénétrés de l'idée que, d'après nos premières analyses, où l'on avait négligé l'hydrogène, l'exactitude de la composition donnée par un chimiste si distingué était parfaitement prouvée.

Considérant la seconde expérience, faite avec la plus

grande quantité, comme la plus exacte, l'acide cyanique sec doit renfermer 2,39 p. c. d'hydrogène, ce qui fait 3,80 pour 159 parties d'acide décomposé. L'acide cyanique de M. Sérullas est donc composé, selon nos expériences :

	En 159 parties.	En 100 parties.
Cyanogène.....	96,19	60,496 ;
Oxigène.......	59,01	37,114 ;
Hydrogène.....	3,80	2,390.
	159,00	100,000.

Ces données étant réduites au poids atomique de l'acide cyanique sec, trouvé par l'analyse de ses sels, on a :

		100 parties.
3 atomes de cyanogène...	494,866	60,825 ;
3 —— d'oxigène......	300,000	36,874 ;
3 —— d'hydrogène...	18,719	2,301.
Nombre équivalent de l'acide.	813,585.	

On voit que le résultat de nos analyses ne s'éloigne que pour l'hydrogène de celui de M. Sérullas ; mais, par la découverte de cet hydrogène, la contradiction apparente que les produits de la distillation sèche de l'urée avaient présentée s'explique d'une manière aussi facile que frappante.

En effet, l'acide cyanique sec, dont la formule est $N^3 C^3 O^3 H^3$, peut être représenté aussi bien sous la formule $N^3 C^3 O^{1\frac{1}{2}} + O^{1\frac{1}{2}} H^3$, c'est-à-dire, comme une combinaison particulière d'acide cyaneux et d'eau.

L'urée, comme on sait, peut être considérée comme une combinaison de

1 at. d'acide cyaneux.	$N^2 C^2 O$	}	$= N^2 H^2 O^2 C^2 =$ acide cyanique.
1 at. d'eau.........	$O H^2$		
1 at. d'ammoniaque..	$N^2 H^6$.		

A la distillation sèche, l'ammoniaque s'en dégage, et l'acide cyaneux, se combinant avec les élémens de l'eau, forme de l'acide cyanique. Le dernier, pourvu que la chaleur ne soit pas trop forte, reste dans la cornue, quoique toujours plus ou moins imprégné d'ammoniaque; mais, à une certaine température, l'acide cyanique se décompose en acide cyaneux, comme on le verra plus loin; et, tandis que celui-ci se volatilise et se combine avec l'ammoniaque, on voit se former un sublimé cristallin de cyanite d'ammoniaque. D'une manière analogue on se rend compte du résidu du cyanite de potasse, qui provient de la distillation du cyanate neutre ou acide de potasse.

Les deux acides ont une capacité inégale de saturation; voilà ce qui explique pourquoi, pendant la décomposition du cyanate neutre de potasse par la chaleur, il se dégage aussi de l'acide cyaneux et de l'eau, qui, en se décomposant mutuellement, forment du carbonate d'ammoniaque.

Un cyanite neutre quelconque, par exemple, celui de potasse, présente la composition :

$$N^2 C^2 O + \dot{P};$$

mais le cyanate neutre de potasse est formé de :

$N^3 C^3 O^3 H^3 + \dot{P}$, ou de $1\frac{1}{2} (N^2 C^2 O) + 1\frac{1}{2} OH^2 + \dot{P}$;

d'où l'on voit que $\frac{1}{2}$ atome d'acide cyaneux et $1\frac{1}{2}$ atome d'eau, c'est-à-dire, les parties constituantes du carbonate d'ammoniaque, peuvent s'en aller sans que la neutralité en soit changée. Nous avons trouvé 21,56 p. c. d'eau dans l'acide cyanique cristallisé; cette quantité d'eau correspond à la formule:

$$N^3 C^3 O^3 H^3 + O^2 H^4;$$

d'après laquelle elle est de 2 atomes, ou de 21,661 p. c. du poids de l'acide hydraté.

L'eau qu'on obtient par la combustion de l'acide sec, comme la formule le fait voir, n'est que de $1\frac{1}{2}$ atome. Le calcul en donne 20,738 p. c.; la seconde des expériences citées nous a fourni 21,46 p. c.; résultat qui s'accorde très-bien avec le calcul.

Reste maintenant à savoir si, dans l'acide cyanique, les élémens de l'eau sont à l'état d'eau, ou s'ils y jouent un autre rôle que celui de l'hydrogène et de l'oxigène dans l'alcool, c'est-à-dire, si cet acide cyanique est un véritable acide cyaneux hydraté $= N^3 C^3 O^{1\frac{1}{2}} + O^{1\frac{1}{2}} H^3$, ou plutôt un acide particulier $N^3 C^3 O^3 H^3$, composé d'une manière analogue aux acides azotés.

Considérant les relations que nous rapporterons plus tard, ainsi que la manière de se comporter de l'acide cyanique avec l'acide sulfurique concentré, et surtout avec les bases, nous croyons devoir nous décider sans réserve pour le dernier point de vue. L'acide sulfurique bouillant dissout cet acide, sans le priver de l'eau qu'on y admet d'après la première hypothèse, et dans les sels qu'il forme on retrouve toute la quantité d'hydrogène contenue dans l'acide.

Toutefois il en résulte que cet acide ne peut conserver, dans aucun cas, le nom d'acide cyanique, et que ce nom doit être nécessairement rendu à l'acide cyaneux.

Au lieu du nom acide cyanique, en attendant qu'un meilleur provienne d'un principe plus scientifique de nomenclature, nous proposons le nom d'*acide cyanurique*, pour marquer en même temps son rapport avec le cyanogène, et sa naissance de deux parties principales de l'urine, de l'urée et de l'acide urique.

Ce changement d'idées sur la nature et la composition de l'acide cyanurique jette des doutes sur la nature et la composition du chloride de cyanogène découvert par M. Sérullas, et exige de nouvelles recherches. Les expériences de M. Sérullas même, sur la composition de ce corps, prouvent évidemment qu'elle n'est pas assez éclaircie. M. Sérullas, en brûlant le chlorure de cyanogène avec de l'oxide de cuivre, a eu une quantité considérable de gaz acide nitreux, et par conséquent moins de 1 vol. d'azote pour 2 vol. d'acide carbonique. La quantité de cyanogène, calculée d'après l'azote, sera donc trop petite. Si on la calcule d'après l'acide carbonique absorbé par la potasse, on trouve, pour la composition de ce chlorure, 3 atomes de cyanogène pour 4 atomes de chlore; tandis que M. Sérullas a admis 2 atomes de cyanogène et 4 atomes de chlore.

Cependant, après cette correction, la production de l'acide cyanurique du chloride de cyanogène reste aussi inexplicable qu'auparavant, si en effet ce dernier corps ne renferme que du chlore et du cyanogène.

Mais étant une combinaison de chlore et d'acide hydro-

cyanique selon la formule $N^2 C^2 H^2 + Chl^4$, la formation de l'acide cyanurique serait assez concevable.

Acide cyanique hydraté (1).

Nous avons rapporté plus haut que, par la distillation sèche, l'acide cyanurique se transforme en un liquide volatil qu'on avait pris pour de l'acide cyaneux anhydre. Dès-lors il ne fut qu'imparfaitement examiné; maintenant nous pouvons le signaler mieux. Cet acide se prépare facilement : à cet effet, on expose de l'acide cyanurique pur à la chaleur de l'eau bouillante pour le priver de son eau de cristallisation; on l'introduit après dans une petite cornue qu'on chauffe peu à peu, jusqu'à ce qu'enfin elle commence à rougir. On adapte au col de la cornue un récipient, et on l'entoure d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin.

Bientôt il distille un liquide incolore, qui ordinairement est troublé un peu par une substance blanche surnageante. Cette liqueur est de l'acide cyanique hydraté.

C'est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur extrêmement pénétrante et piquante, semblable au vinaigre radical ou à l'acide sulfureux anhydre; il est très-volatil, et, étant mêlé avec d'autres gaz, il paraît se conserver facilement et très-long-temps en fluide élastique; sa vapeur a une réaction très-acide sur le papier de tour-

---

(1) Par acide hydraté, nous entendons avec M. Berzélius un acide chimiquement combiné avec de l'eau, qui y tient lieu de base.

nesol; elle excite un fort larmoiement et cause sur les mains une douleur vive et cuisante.

Cet acide se distingue de toute autre matière par son action sur la peau : la plus petite goutte mise sur la peau produit à l'instant même et avec des douleurs très-vives une ampoule blanche. Les expériences faites avec cet acide exigent pour cela beaucoup de précautions. La vapeur de l'acide cyanique est inflammable. L'acide cyanique liquide est très-peu stable; c'est ce qui nous a empêchés de faire une étude étendue de ses propriétés physiques.

Après avoir sorti le récipient dans lequel il a été condensé du mélange réfrigérant, et aussitôt après que le vase a pris la température ordinaire, l'acide se trouble, devient laiteux et commence à bouillir, en s'échauffant spontanément et fortement.

Le liquide s'épaissit et devient pâteux, et il se produit dans la masse des explosions d'une telle force, qu'elle est projetée de tous côtés, et qu'on s'attend à chaque moment que le vase soit brisé en mille pièces.

Après cette décomposition spontanée, on trouve l'acide liquide transformé en une substance très-sèche, compacte et d'une blancheur éclatante.

A la température ordinaire, il faut à peine cinq minutes pour opérer ce changement remarquable, qui ne dépend ni d'une influence de l'air ni de l'humidité. Une portion d'acide cyanique renfermée dans un vase clos qui était entouré de glace, subissait le même changement sans qu'il se produisît des explosions; une heure après, il était entièrement sec, très-dur et blanc comme la neige; il n'avait rien perdu de son volume primitif.

Cette masse n'était aucunement cristalline; là où elle adhérait au vase, elle avait un brillant d'émail, et on apercevait aisément à sa forme que, lors de sa formation, il ne s'est point dégagé de gaz.

Il aurait peut-être été possible d'empêcher cette décomposition par une pression plus forte que celle de l'atmosphère; à cet effet, on mit de l'acide cyanurique sec dans une des branches d'un tube de verre courbé, qu'on ferma hermétiquement à la lampe. Mais l'acide cyanique produit par la décomposition de l'acide cyanurique par la chaleur, condensé dans l'autre branche du tube, fut transformé aussi vite en cette substance blanche dont nous avons parlé plus haut, avec un bouillonnement analogue.

L'acide cyanique, dégagé des cyanates par un acide plus fort, se décompose, comme on sait, en s'unissant aux élémens de l'eau, en acide carbonique et en ammoniaque. Nous fîmes passer ensuite de la vapeur d'acide cyanique dans de l'eau; elle en fut absorbée presque aussi rapidement que le gaz ammoniaque; bientôt après, on vit se dégager, par tout le liquide, des petites bulles de gaz acide carbonique, il s'échauffa spontanément et entra en vive effervescence.

La réaction du liquide, d'abord acide, devint bientôt alcaline par l'évaporation; il répandit une odeur ammoniacale durant toute l'opération. Évaporé à une certaine consistance, il se solidifia en masse blanche opaque, dont on retira par l'alcool des cristaux d'urée, et la même substance blanche obtenue par l'acide cyanique liquide seul.

En faisant passer de la vapeur d'acide cyanique sur

de petits morceaux de glace, ils se fondirent rapidement, et le liquide qui en provenait avait l'odeur de l'acide et ne dégagea que peu de bulles de gaz, tant qu'on le refroidissait. C'était par conséquent une dissolution d'acide cyanique dans de l'eau. Mais, dès qu'on avait sorti le vase de la glace, et qu'il avait pris la température de l'air environnant, l'effervescence produite par un dégagement d'acide carbonique devint tout aussi forte que si l'on eût mêlé un acide avec un carbonate. Après cette décomposition, le liquide se troubla et déposa sous forme de poudre cette substance blanche indiquée déjà plus haut.

Il résulte de la décomposition de l'acide cyanique liquide avec de l'eau, qu'une partie, en s'unissant avec les élémens de l'eau, forme du carbonate d'ammoniaque qui est décomposé par une autre partie en acide carbonique et en urée, pendant qu'une troisième partie se change seule en substance blanche.

En revenant sur le phénomène de la décomposition de l'acide cyanique liquide, sans le concours de l'eau, les questions suivantes doivent se présenter : Qu'est-ce que cette substance blanche dans laquelle l'acide se transforme? Se forme-t-il, en outre, d'autres produits? Ce changement dépend-il de l'air?

Nous allons indiquer les expériences dont les résultats semblent exclure toute autre conclusion que la suivante :

1. L'acide cyanique liquide contient la même quantité d'eau que l'acide cyanurique.

2. La substance blanche a tout-à-fait la même com-

position que l'acide cyanique liquide et que l'acide cyanurique, mais des propriétés différentes.

La substance blanche solide, insoluble, dans laquelle l'acide cyanique liquide se transforme rapidement, a déjà été découverte par l'un de nous. Il l'avait obtenue en triturant de l'acide oxalique cristallisé avec du cyanate de potasse sec. Il est clair qu'elle s'était formée, dans ce cas, absolument de la même manière que par la décomposition de l'acide cyanique liquide isolé. Elle se forme aussi, par la distillation de l'acide cyanurique, et se dépose dans le col de la cornue, qui n'est pas refroidi à 0°, en quantité assez considérable; elle y est cependant mélangée avec de l'acide cyanurique, reproduit en même temps, mais on peut la séparer par l'eau bouillante. Nous reviendrons plus tard à cette matière blanche.

Pour découvrir si, par la transformation de l'acide cyanique liquide en matière blanche, il se formait encore d'autres produits, peut-être aériformes, et si l'accès de l'air était nécessaire, nous avons recueilli dans des tubes gradués sur le mercure de la vapeur d'acide cyanique, telle qu'on l'obtient par la distillation de l'acide cyanurique. On plongea l'ouverture de l'un de ces tubes dans de l'eau; le liquide y entra rapidement et remplit le tube en absorbant le gaz et n'y laissant qu'une bulle d'air très-petite. Dans un second tube, on ne fit entrer que très-peu d'eau; le gaz acide cyanique fut absorbé d'abord très-vite, et le mercure monta par conséquent; mais presque aussitôt après il descendit aussi rapidement qu'il était monté, et on observa qu'il se dégagea du liquide un gaz avec effervescence. C'était

de l'acide carbonique, que l'eau de baryte absorba entièrement.

Un troisième tube rempli de gaz acide cyanique fut laissé sur le mercure, pendant que l'air du laboratoire avait une température de 25° c. Après peu de temps, la paroi du tube gradué était tapissée d'une couche blanche, qui, après quelques heures, avait tellement augmenté, qu'il en devint opaque, et le mercure s'était élevé considérablement. Après 24 heures, $\frac{2}{3}$ du gaz avaient disparu; parvenu à ce point, le mercure ne monta plus que lentement. Après 8 jours, de 100 parties de gaz, il n'en restait que 6; en y faisant entrer de l'eau, il se dégagea encore quelques bulles de gaz, de la matière blanche adhérente aux parois du tube, et qui provenait d'une petite quantité d'acide cyanique non décomposé, car ce n'était que de l'acide carbonique, ainsi que le prouva l'eau de baryte, qui l'absorba sans laisser de résidu.

Les six parties d'acide carbonique restantes dans l'expérience précédente proviennent, sans aucun doute, de l'humidité contenue dans le mercure, et n'étaient qu'accidentelles.

Ces expériences prouvent donc, 1° que, lors de la distillation de l'acide cyanurique, qui se fait sans laisser de résidu, il ne se forme, outre l'acide cyanique, aucun autre produit gazeux;

2°. Que, pendant la décomposition spontanée de l'acide cyanique liquide et gazeux, il ne se forme, outre la matière blanche, aucun autre produit, ni liquide, ni gazeux;

3°. Que cette décomposition ne dépend aucunement ni de l'air, ni de l'eau.

Comme l'acide cyanique liquide provient de l'acide cyanurique, sans qu'il se forme un autre produit; que, de plus, ce dernier contient les élémens de l'eau et dans les mêmes proportions que celle-ci; et qu'enfin l'acide cyanique liquide, sans qu'il se forme un autre produit et sans le concours d'aucun autre corps, se change en cette substance blanche solide, dont nous prouverons plus tard qu'elle contient la même quantité d'eau que l'acide cyanurique; il s'ensuit clairement que l'acide cyanique liquide doit aussi contenir la même quantité d'eau que l'acide cyanurique. La formation du premier s'explique très-aisément, si on se rappelle que l'acide cyanurique est composé de $N^3\,C^3\,O^3\,H^3$. Une température élevée produit l'échange de ces élémens, de manière que l'hydrogène se combine avec la moitié de l'oxigène, pour former de l'eau, et qu'il ne reste que de l'acide cyanique, qui s'unit à l'eau : ce changement est représenté par la formule $N^3\,C^3\,O^{1\frac{1}{2}} + O^{1\frac{1}{2}}\,H^{1\frac{1}{2}}$.

Cette décomposition peut être prouvée encore par une expérience synthétique; en faisant passer un courant de gaz hydrochlorique sur du cyanate d'oxide d'argent, on obtient du chlorure d'argent et de l'acide cyanique liquide qui doit contenir, d'après la composition bien connue du cyanate d'argent et de l'acide hydrochlorique, un atome d'acide cyanique et un atome d'eau.

La transformation de l'acide cyanurique en acide cyanique liquide et celle du dernier dans la matière blanche, ne nous paraissent pas moins remarquables que la formation de l'urée du cyanate d'ammoniaque, avec lequel on peut très-bien comparer ces métamorphoses.

Ces trois corps ont tout-à-fait la même composition

et des propriétés extrêmement différentes, qui ne peuvent être expliquées que par un arrangement différent de leurs élémens ou de leurs molécules. La facilité avec laquelle on peut changer l'ordre dans lequel ils sont combinés, rend leur production et leur reproduction aisément explicables.

Nous appelons l'attention particulièrement sur le grand dégagement de chaleur produit par le changement de l'acide cyanique *liquide* en matière blanche *solide*, qui doit être nécessairement le résultat de ce déplacement.

L'acide cyanique liquide et l'acide cyanurique, quoique d'une même composition, ne peuvent être appelés des corps isomériques, ayant des capacités de saturation différentes, et parce que l'hydrogène du dernier acide entre comme élément dans la composition des cyanurates.

Mais l'acide cyanique et l'acide fulminique, et de l'autre côté, l'acide cyanurique et la matière blanche, sont des corps isomères. Nous appellerons cette dernière, pour cette raison, *acide cyanurique insoluble.*

Ces exemples d'une composition égale et d'une nature différente nous semblent jeter de la lumière sur le mode de composition des corps organiques en général.

Dans ces derniers temps, on a représenté quelques corps organiques comme formés de combinaisons binaires; l'alcool et l'éther, par exemple, comme des hydrates d'hydrogène carboné; le sucre comme un carbonate d'hydrogène carboné hydraté, etc.; mais les corps que nous avons décrits, ayant des propriétés très-différentes et une composition égale, nous paraissent prouver tout-à-fait le contraire de cette hypothèse. Rien n'est

plus possible en effet que l'existence d'un véritable hydrate d'hydrogène carboné, qui ne soit ni de l'alcool, ni de l'éther, quoiqu'il ait la même composition. Cette hypothèse fournit cependant toujours un moyen très-simple de représenter la composition et la manière de se comporter de quelques combinaisons organiques; mais ce n'est, à ce qu'il nous semble, qu'une idée ingénieuse et aucunement fondée dans la nature.

Acide cyanurique insoluble.

C'est donc sous cette dénomination que nous décrivons la substance blanche et solide qui se produit par la décomposition de l'acide cyanique liquide. Quant au procédé dont nous avons déjà parlé pour l'obtenir, nous croyons devoir ajouter qu'en triturant le cyanate de potasse avec l'acide oxalique cristallisé, et en chauffant légèrement, ce mélange devint pâteux, en exhalant une odeur d'acide cyanique extrêmement forte, et se solidifie en masse compacte quelque temps après. On obtient une quantité très-considérable d'acide cyanurique insoluble, en traitant cette masse par l'eau bouillante, qui ne le dissout pas; on l'obtient encore, mais en plus petite quantité, en mêlant une solution de cyanate de potasse concentrée avec de l'acide hydrochlorique, ou en décomposant ce sel fondu par du gaz acide hydrochlorique sec. Par le mélange du cyanate de potasse sec avec de l'acide acétique concentré, on n'en obtient pas, mais il se forme dans cette circonstance de l'acide cyanurique qui s'unit à la potasse.

C'est, à ce qu'il paraît, le même corps blanc qui se

produit lorsqu'on chauffe du cyanate d'oxide d'argent dans du chlore sec (1).

L'acide cyanurique insoluble se distingue principalement par son extrême insolubilité dans l'eau et les acides nitrique et hydrochlorique ; il n'est pas même décomposé par l'acide nitrique fumant, ni par l'eau régale. La potasse caustique le dissout facilement. Par l'évaporation de cette dissolution, on en retire un sel formé d'acide cyanurique et de potasse, et on observe un dégagement de carbonate d'ammoniaque, qui paraît indiquer qu'il s'était formé aussi du cyanate de potasse.

En distillant de l'acide cyanurique insoluble sec, il se comporte absolument de la même manière que l'acide cyanurique, c'est-à-dire, il se transforme entièrement en acide cyanique liquide.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide cyanurique insoluble est très-capable de nous éclairer sur sa composition. En chauffant légèrement un mélange de ces deux corps, l'acide cyanurique insoluble se décompose entièrement avec une vive effervescence, et le gaz dégagé n'est autre chose que de l'acide carbonique pur. On trouve après cette décomposition dans l'acide sulfurique une certaine quantité d'ammoniaque et rien autre chose, si l'acide cyanurique employé était parfaitement pur. Cet acide se comporte donc avec l'acide sulfurique tout-à-fait comme l'acide cyanique dégagé de ses sels : décomposition qui repose sur les mêmes principes que celle de l'oxamide.

0,165 gram. d'acide cyanurique insoluble fournirent,

(1) *Annalen der Physick*, t. LXXXI, p. 386.

par la décomposition avec l'acide sulfurique à 0° et 28° du bar., 86 cc. d'acide carbonique, équivalant à 43 cc. de cyanogène, c'est-à-dire, 100 parties d'acide cyanurique insoluble renferment 60,606 de cyanogène. Cette quantité de cyanogène est exactement celle qui doit être contenue dans l'acide cyanurique insoluble, dans la supposition qu'il est formé d'atomes égaux d'acide cyanique et d'eau.

L'analyse avec l'oxide de cuivre a de plus constaté cette composition. Il était très-difficile de le priver entièrement de l'eau hygroscopique. Nous nous sommes servi de préférence, pour l'analyse, de l'acide cyanurique insoluble obtenu par la décomposition de l'acide cyanique liquide.

Brûlé avec l'oxide de cuivre, il fournit de l'acide carbonique et de l'azote dans le rapport de 2 : 1.

0,100 gram. ont donné, à 17,5° c. et 27",7" du bar., 80 cc. de gaz. La même quantité a été obtenue dans une seconde expérience.

0,130 gram., décomposés par le même procédé, ont donné		0,03 gram. d'eau.
0,460		0,099
0,130		0,025

D'après ces résultats, l'acide cyanurique insoluble est formé de :

1 atome d'acide cyanique ;
1 d'eau ;

et sa composition en 100 parties est la même que celle de l'acide cyanurique.

Les quantités d'eau trouvées par l'expérience sont à la vérité un peu différentes. Cela repose sur ce que l'acide cyanurique insoluble se transforme en une substance qui se distingue de la première par une solubilité tant soit peu plus grande, par l'action de l'eau bouillante, et dont elle se sépare par le refroidissement sous forme de flocons blancs.

L'acide cyanurique insoluble produit par la décomposition du cyanate de potasse par l'acide oxalique est toujours un mélange de deux corps, dont l'un est l'acide cyanurique pur qui résiste à l'action de l'eau bouillante, et l'autre un corps blanc qui s'y dissout; ce dernier diffère du premier seulement en ce qu'il contient une proportion de plus d'eau. Nous appelons pour cela cette substance blanche soluble acide cyanurique insoluble *hydraté*, quoique l'épithète *insoluble* ne lui convienne pas du tout. De 0,393 gram. d'acide cyanurique insoluble *hydraté* nous avons obtenu, en le brûlant par l'oxide de cuivre, après l'avoir exposé plusieurs heures à la température de l'eau bouillante, 0,122 gram. d'eau, c'est-à-dire, 31,08 pour cent. Si ce corps est en effet une combinaison de l'acide cyanurique insoluble avec un atome d'eau, ou une combinaison de l'acide cyanique et de 2 atomes d'eau, nous aurions dû obtenir 32 p. c. Ces résultats s'accordent tellement entre eux qu'on ne peut douter de leur exactitude. Comme l'acide cyanurique insoluble hydraté se forme toujours en quantité très-petite, nous n'avons pu en faire une étude plus étendue; mais comme il se comporte avec l'acide sulfurique tout-à-fait de la même manière que l'acide cyanurique insoluble, c'est-à-dire qu'il se décom-

pose, par l'action de cet acide, en acide carbonique et en ammoniaque, comme l'acide cyanique; que de plus nous avons déterminé la quantité d'eau qu'il contient, sa composition ne peut être révoquée en doute. Il nous a paru que l'acide cyanurique insoluble, par une ébullition très-prolongée dans l'eau, acquiert la propriété de se dissoudre en petite quantité dans ce liquide, pour former de l'acide hydraté. Nous expliquons, par cette transformation, la différence de quantités d'eau obtenues par l'analyse du premier; différence qui peut provenir cependant de la difficulté de séparer entièrement l'acide cyanurique insoluble du même acide à l'état hydraté.

Acide cyanique liquide et Ammoniaque.

Dans des expériences antérieures à ce travail, on a supposé que le cyanate d'ammoniaque, proprement dit, n'existait pas. Nous avons trouvé cependant que ce sel existe réellement sans être de l'urée, mais qu'il se transforme facilement en cette substance.

Après avoir réussi à préparer l'acide cyanique sous forme liquide, il nous a paru intéressant de connaître son action sur l'ammoniaque sèche.

Quand on fait passer des vapeurs d'acide cyanique dans du gaz ammoniaque sec, renfermé dans une cloche sur le mercure, il se forme aussitôt, avec dégagement de chaleur, un nuage blanc et épais, qui se condense sur les parois du vase en une masse cristalline très-volumineuse.

Pour l'avoir en plus grande quantité, nous fîmes entrer ces deux gaz dans un récipient bien sec; le nuage qui se forma se précipita bientôt sous forme d'une pou-

dre cristalline très-blanche et très-légère. On observa, à l'ouverture du tuyau d'où sortait la vapeur d'acide cyanique, une espèce de végétation très-volumineuse, qui se fondit bientôt par le dégagement de chaleur produit par la combinaison, et tomba en gouttes limpides. La substance blanche cristalline est donc un véritable cyanate d'ammoniaque, et jouit de toutes les propriétés des autres cyanates.

L'eau la dissout aisément, et les acides dégagent de cette solution de l'acide cyanique, qui se décompose de suite, en s'unissant aux élémens de l'eau, en acide carbonique et en ammoniaque; la potasse en dégage de l'ammoniaque; l'acide nitrique n'en précipite aucune trace d'urée, et les sels de plomb et d'argent y produisent des précipités blancs de cyanate d'oxide de plomb et d'argent.

En évaporant la solution du cyanate d'ammoniaque dans l'eau, il s'en dégage continuellement de l'ammoniaque; on obtient des cristaux très-nets qui ne possèdent plus aucunement les propriétés du cyanate d'ammoniaque, dont la solution est précipitée par l'acide nitrique en écailles brillantes; en un mot, c'est alors de l'urée très-pure.

Il n'est pas même besoin de chauffer le cyanate d'ammoniaque pour le convertir en urée; on l'obtient aussi par l'évaporation spontanée du premier, à la température ordinaire.

On l'obtient encore sans le concours de l'eau, quand on échauffe le cyanate d'ammoniaque à l'état sec. Ce sel se fond en dégageant de l'ammoniaque, et si ce dégagement cesse, il est converti en urée. Il est clair que les

gouttes fondues, produites lors de la combinaison du gaz ammoniaque avec la vapeur d'acide cyanique, dont nous avons fait mention, n'étaient que de l'urée toute formée.

On laissa séjourner du cyanate d'ammoniaque dans du gaz ammoniaque renfermé dans une cloche sur du mercure. Après huit jours, ce sel n'avait rien perdu de ses propriétés. Une autre portion, abandonnée à l'air libre et couverte seulement de papier, fut, deux jours après, entièrement transformée en urée, pendant que ce sel exhalait continuellement de l'ammoniaque.

Comme par la combinaison de l'acide cyanique avec l'ammoniaque il ne se forme pas d'urée, mais du cyanate d'ammoniaque, et que ce dernier est transformé en urée, par la fusion, ou par l'ébullition dans l'eau, il nous paraissait très-probable que, pendant la décomposition du cyanate d'oxide de plomb par de l'ammoniaque liquide, il ne se forme d'abord que du cyanate d'ammoniaque qui ne serait converti en urée que par l'évaporation; c'est ce que nos expériences ont constaté parfaitement. Dans les expériences antérieures, que l'un de nous a publiées, on n'a pas fait mention de ce fait, parce que cette circonstance avait échappé à l'observation, n'ayant en vue que la production de l'urée.

Ainsi, en décomposant du cyanate d'oxide de plomb par l'ammoniaque liquide ou le cyanate d'argent par le sel ammoniac, le liquide contient d'abord du cyanate d'ammoniaque, qui se transforme, en perdant de l'ammoniaque, en urée.

De ces faits il résulte que le cyanate d'ammoniaque est un sel à excès de base, qui se transforme en urée en perdant de cette base.

Acide cyanique et Alcool.

En faisant passer de la vapeur d'acide cyanique dans de l'alcool absolu, elle en fut absorbée rapidement, et l'alcool s'échauffa tellement qu'il entra en ébullition; il ne se dégageait cependant aucun gaz permanent. L'alcool se troubla de suite, et il s'en déposa en quantité considérable, un précipité blanc cristallin, qui s'augmenta encore par le refroidissement. Cette substance est une combinaison de l'acide cyanique avec de l'éther et de l'eau de cristallisation, et, selon la nomenclature chimique, nous l'appelons éther cyanique.

Après en avoir décanté le liquide, on le lave à froid avec de l'alcool à plusieurs reprises, et on le fait sécher ensuite. On l'obtient alors pur et sous forme d'une poudre cristalline brillante et d'une blancheur éclatante.

On peut l'avoir en cristaux réguliers et prismatiques, en le dissolvant dans de l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'éther bouillant et en laissant refroidir; ou en faisant évaporer la dissolution dans l'un de ces liquides à la température de l'air. Ces cristaux sont clairs et transparens, et possèdent, comme quelques sels des bases organiques, un éclat de nacre. L'éther cyanique n'a ni odeur ni saveur prononcées; il est à peine soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout, mais lentement, une certaine quantité. Cette dissolution n'altère pas le papier de tournesol. Les cristaux surnagent sur l'eau, quoiqu'ils soient plus pesans; ils n'ont que peu d'adhésion avec ce liquide et se comportent sous ce rapport comme des substances grasses. De la dissolution aqueuse bouillante de l'éther, on obtient, par le refroi-

dissement, des cristaux très-longs et très-déliés; nous ne sommes pas parvenus à obtenir de la dissolution aqueuse des cristaux réguliers et bien prononcés. Les acides nitrique et sulfurique le dissolvent sans altération.

La manière dont se comporte l'éther cyanique au feu est assez caractéristique; il se fond facilement en un liquide incolore et transparent qui se prend, par le refroidissement, en masse cristalline; une partie de l'éther fondu se volatilise en fumée inodore, qui se condense dans l'air sous forme de neige cristalline très-légère et qui, comme l'oxide de zinc préparé par la combustion du métal, se répand dans l'air. Ces cristaux se forment aussi à la surface de l'éther fondu, pendant qu'il se solidifie, en produisant une végétation volumineuse et cristalline. La vapeur d'éther cyanique peut s'enflammer à l'air et brûle avec une flamme semblable à celle du gaz cyanogène.

Cette espèce de vaporisation n'a cependant lieu qu'à l'air libre; dans un vase clos, l'éther se comporte tout autrement. En le chauffant dans une cornue, il s'en volatilise en effet, en se fondant, une très-petite quantité, mais la plus grande partie est décomposée. A la température à laquelle l'acide sulfurique commence à fumer, la masse fondue entre en vive ébullition, il distille un liquide incolore qui se condense dans le récipient. Ce liquide, c'est de l'*alcool*. Le liquide dans la cornue se solidifie peu à peu en une masse blanche opaque; cette masse est de l'acide *cyanurique* pur, qu'on peut avoir en cristaux en le dissolvant dans l'eau. De ces faits, on pouvait déjà conclure avec certitude que sa composition devait être analogue à celle des autres espèces d'éther

connues. Une expérience nous fournit, de 32 parties d'éther décomposé par la distillation, 20 parties d'acide cyanurique; mais ces nombres ne sont qu'approximatifs, parce que l'expérience ne fut faite qu'une seule fois, et que de plus il se dégage avec l'alcool une petite quantité d'acide cyanique, qui passe dans le récipient et y reproduit avec l'alcool un peu d'éther cyanique.

L'éther cyanique se dissout à chaud dans la potasse caustique liquide; il en est décomposé d'une manière analogue aux autres espèces d'éthers, en dégageant continuellement des vapeurs d'alcool. La solution alcaline ne contient pas d'acide cyanurique, mais de l'acide cyanique. En y versant un acide, il se dégage de l'acide carbonique avec une forte odeur d'acide cyanique.

Nous avons essayé, quoique vainement, à produire l'éther cyanique directement. Nous avons mêlé de l'acide sulfurique concentré avec une solution bouillante d'urée dans l'alcool, mais sans obtenir de cristaux d'éther. L'acide sulfurique anhydre se combine avec l'urée en une masse compacte qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, et qui donne, après quelque temps, des cristaux limpides de sulfate acide d'ammoniaque.

L'acide cyanique, mêlé à de l'éther sulfurique, s'y combine en formant de même, comme avec l'alcool, de l'éther cyanique; mais nous observons que l'éther dont nous nous sommes servi n'était pas entièrement privé d'eau et d'alcool. L'éther sulfurique imprégné d'acide cyanique conserva très-long-temps son odeur pénétrante, et sa vapeur même rougissait fortement le papier de tournesol; quelque temps après, on vit se former dans ce liquide de très-beaux cristaux d'urée.

L'alcool qui a servi à la préparation de l'éther cyanique conserve au commencement une forte odeur d'acide cyanique; il réagit fortement acide, mais cette réaction se perd bientôt. Il prend quelquefois une faible odeur d'acide hydrocyanique qui n'est qu'accidentelle. Par l'évaporation on en retire encore de l'éther cyanique mêlé à une certaine quantité d'urée.

Brûlé par l'oxide de cuivre, l'éther cyanique fournit un mélange d'acide carbonique et d'azote dans le rapport de 4 : 1.

I. 0,137 gram. d'éther cyanique ont donné à 0° et 28″ *B* 117 cc. de gaz et 0,74 gram. d'eau.

II. 0,160 gram. ont produit à 17° et 20″ *B* 140 cc. de gaz et 0,080 gram. d'eau.

Dans deux autres expériences, on a obtenu de 0,310 gram. d'éther cyanique 0,176 gram. d'eau.

En calculant ces résultats de manière qu'on prenne $\frac{1}{5}$ du gaz obtenu pour du cyanogène et $\frac{2}{5}$ pour de l'acide carbonique, on obtient, sur 100 parties :

I.		II.	
37,889	....	38,30	cyanogène.
17,956	....	17,75	carbone.
6,044	....	6,04	hydrogène.
38,111	....	37,91	oxigène.

En calculant ces nombres par atomes, et ajoutant au cyanogène la quantité d'oxigène nécessaire pour former de l'acide cyanique, on trouve que l'éther cyanique est composé d'atomes égaux d'acide cyanique, d'eau et d'alcool correspondant à la formule :

$$N^2C^2O + OH^2 + (C^2H^2 + OH^2),$$

qui donne, pour 100 parties :

Acide cyanique...	51,628 ;
Eau............	13,508 ;
Alcool..........	34,864.

L'éther cyanique est par conséquent de l'urée, dans laquelle l'ammoniaque est représentée par l'atome d'alcool. On pourrait aussi l'envisager comme une combinaison d'acide cyanurique et d'alcool sans eau ou d'éther avec de l'eau, comme la formule suivante l'explique :

$$N^2C^2O^2H^2 + C^2H^4 + OH^2,$$

ou $N^2C^2O^2H^2 + (C^2H^4 + \frac{1}{2}OH^2) + \frac{1}{2}OH^2$.

A la première formule correspond la composition :

Acide cyanurique...	65,136 ;
Alcool...........	34,864.
	100,000.

A l'autre :

Acide cyanurique...	65,136 ;
Ether.............	28,110 ;
Eau..............	6,754.
	100,000.

En distillant l'éther cyanique, l'alcool et l'acide cyanique passent dans le récipient, comme nous l'avons indiqué, et 62 p. c. d'acide cyanurique restent dans la cornue.

S'il ne s'était point formé de l'acide cyanique liquide, on aurait dû obtenir 65,14 p. c. d'acide cyanurique. On voit que l'analyse coïncide assez bien avec la théorie.

La décomposition de l'éther cyanique montre encore que sa comparaison avec l'urée est parfaitement exacte, parce qu'il se comporte à la distillation sèche d'une manière analogue à l'urée, et fournit un second exemple de la transformation de l'acide cyanique en acide cyanurique.

NOUVELLE *Théorie de l'action capillaire.*

PAR M. POISSON (1).

(Lu à l'Académie des Sciences, le 21 février 1831.)

L'ÉLÉVATION de l'eau et l'abaissement du mercure dans un tube de verre d'un très-petit diamètre sont des phénomènes très-anciennement connus, qui se présentent, au premier aspect, comme des exceptions aux lois de l'hydrostatique, et dont on a donné pendant longtemps des explications qu'il serait inutile de rappeler. Les théories qui ne sont pas fondées sur le calcul et l'observation doivent maintenant être bannies de la physique, comme elles le sont de l'astronomie. Lors même que la véritable cause des phénomènes est connue, il n'y a que l'analyse mathématique qui puisse découvrir

---

(1) Cet article est le préambule d'un ouvrage qui paraîtra incessamment, chez Bachelier, libraire pour les mathématiques et la physique; on y trouvera les résultats d'expériences de M. Gay-Lussac, qui n'avaient pas encore été publiés, et une Note de M. Dulong sur la figure et la hauteur du mercure dans le baromètre.

leur liaison réciproque, et les déduire les uns des autres, en employant les seules données indispensables de l'expérience. Les effets, si nombreux et si variés, qui se rapportent à l'action capillaire, en offrent l'exemple le plus remarquable; car, sans le secours de l'analyse, ils seraient restés isolés, et l'on ne serait pas parvenu à les prévoir ou à les expliquer tous avec précision, et encore moins à en déterminer la grandeur, au moyen de deux données spéciales empruntées à l'observation, l'une relative à la matière du liquide, et l'autre dépendante de cette matière et de celle du corps dont le contact donne naissance aux différens effets dont il s'agit.

Quoique l'ascension d'un liquide au-dessus de son niveau soit produite par l'action du tube dans lequel elle a lieu, on sait cependant qu'elle ne dépend pas de son épaisseur, et Jurin a fait voir que, pour un même liquide, l'ascension ou la dépression dans des tubes capillaires formés d'une même matière suit la raison inverse de leurs diamètres intérieurs. Ces deux faits importans étaient constatés par l'expérience, lorsque Clairaut essaya, le premier, de ramener les phénomènes de la capillarité aux lois de l'équilibre des fluides, dont il venait de trouver les équations générales (1). Il considère un canal infiniment étroit situé dans l'axe du tube, et se prolongeant au-dessous de son extrémité inférieure, pour se relever ensuite en dehors et aboutir à la surface plane et horizontale du liquide; il montre que l'action du liquide sur la partie inférieure et sur les deux bran-

(1) *Théorie de la figure de la Terre*, première partie. chapitre x.

ches ascendantes de ce canal se détruit en partie, et qu'il ne subsiste que l'action du ménisque qui termine le liquide dans l'intérieur du tube; et, selon Clairaut, cette force, jointe à celle qui provient de l'action directe du tube, doit faire équilibre au poids de la partie du canal élevée au-dessus du niveau extérieur. Cette conclusion est exacte; mais il aurait dû ajouter que la seconde force, qu'il regardait comme la principale, était au contraire insensible, et ne conserver en conséquence que la seule action du ménisque. En effet, si l'action du tube ne dépend pas de son épaisseur, il en faut conclure qu'elle n'émane que de sa couche intérieure, d'une épaisseur insensible, en sorte que les points du tube qui sont à une distance sensible du liquide n'agissent pas sur ses molécules, ni par conséquent sur les points du canal dont la distance au tube est égale à son demi-diamètre. Faute d'avoir fait cette remarque et de l'avoir étendue à l'action du liquide sur lui-même, Clairaut a seulement ouvert la route, et n'a pas pu déduire de son analyse la loi expérimentale que Jurin avait trouvée. Mais quoique ces idées nous paraissent aujourd'hui très-naturelles, et qu'on trouvât déjà un exemple du calcul de ce genre de forces dans la manière dont Newton avait déterminé l'action des corps sur la lumière, il s'est néanmoins écoulé un long intervalle de temps avant que nous eussions une théorie de l'action capillaire où l'action du tube et celle du liquide fussent envisagées sous ce point de vue.

Dans cette théorie, que Laplace a publiée en 1806 et 1807, il considère l'action des molécules du tube sur celles du liquide et l'action mutuelle des molécules du

liquide, comme des forces attractives, décroissant très-rapidement suivant une loi inconnue, depuis le contact jusqu'à une distance insensible, où elles disparaissent entièrement. Ces forces ont lieu en même temps que l'attraction newtonienne, qui suit la raison inverse du carré des distances; mais l'effet de celle-ci n'est sensible que dans des masses très-grandes, qui peuvent balancer l'action de la terre entière, sur le fil à plomb placé dans leur voisinage, ou bien encore, quand on l'oppose à une force de torsion très-délicate, comme dans l'expérience de Cavendish pour mesurer l'attraction d'un globe de plomb d'une assez petite étendue. Les phénomènes de la capillarité ne dépendent donc pas de l'attraction qui s'étend à de grandes distances, et qu'il sera permis de négliger, sans aucune erreur, pour ne s'occuper que de celle dont la sphère d'activité est supposée tout-à-fait insensible, et qu'on appelle proprement l'*attraction moléculaire*. En partant de cette hypothèse, Laplace obtient l'équation de la surface d'un liquide dans son état d'équilibre, soit en considérant son action normale sur un canal infiniment étroit et prolongé indéfiniment, soit d'après l'action tangentielle qu'il exerce sur chaque molécule superficielle; méthodes qui ne sont pas essentiellement différentes, et dont l'une doit conduire à la différentielle de l'équation donnée par l'autre, ainsi que Laplace l'a fait voir *à priori*. Il regarde l'angle sous lequel la surface intérieure du tube est coupée par celle du liquide, comme ne dépendant uniquement que de la matière du liquide et de celle du tube; en sorte que cet angle est constant et donné, dans chaque cas, pour tous les points du contour de la surface capillaire; le liquide

étant supposé homogène, aussi-bien que la matière du tube. L'équation qui résulte de cette considération et celle qui appartient à la surface entière sont les deux équations du problème; elles renferment les deux constantes spéciales dont j'ai parlé tout à l'heure; et c'est de ces deux équations que Laplace a déduit l'explication des différens phénomènes observés par les physiciens.

Un ou deux ans avant Laplace, Th. Young s'était déjà occupé de ces questions (1). Des idées ingénieuses l'avaient conduit à reconnaître l'invariabilité de l'angle sous lequel la surface capillaire vient couper celle du tube, et le rapport qui existe entre l'élévation d'un liquide dans un tube d'un très-petit diamètre et son adhésion à un disque formé de la même matière que le tube; mais il s'appuyait sur l'identité de la surface du liquide avec celle d'une membrane également tendue en tous ses points, identité qui ne peut être que la conséquence, et non le principe, de la solution du problème. Lorsque le travail de Laplace eut paru, Th. Young éleva contre sa théorie plusieurs objections, parmi lesquelles il n'y en a que deux qui soient importantes : l'une, que Laplace n'a pas eu égard à l'action de la chaleur dans le calcul des forces moléculaires (2); et l'autre, tirée de l'expérience, qui se rapporte au cas de plusieurs liquides superposés dans un même tube (3). J'examinerai celle-ci lorsqu'il sera question, dans cet ouvrage, de l'équilibre

---

(1) *Transactions philosophiques*, année 1805.

(2) *Supplément à la Théorie de l'Action capillaire*, p. 75.

(3) *Supplément à l'Encyclopédie britannique*, article *Cohésion des liquides*.

de ces liquides ; quant à la nécessité de tenir compte de la répulsion calorifique, il ne peut rester aucun doute à ce sujet ; mais, pour cela, il suffit de prendre pour l'action mutuelle de deux molécules, l'excès de l'attraction de leurs matières pondérables sur la répulsion de leurs quantités de chaleur, et de considérer, en conséquence, la fonction qui l'exprime comme une quantité qui peut changer de signe dans l'étendue de ses valeurs sensibles. Mais Laplace a omis, dans ses calculs, une circonstance physique dont la considération était essentielle : je veux parler de la variation rapide de densité que le liquide éprouve près de sa surface libre et près de la paroi du tube, sans laquelle les phénomènes capillaires n'auraient pas lieu, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer dans mon Mémoire sur l'équilibre des liquides (1).

En effet, dans l'état d'équilibre, chaque couche infiniment mince d'un liquide est comprimée également sur ses deux faces par l'action répulsive des molécules voisines, diminuée de leur force attractive, ou, ce qui est la même chose, on peut la considérer comme appuyée sur la partie du liquide située d'un côté, et comprimée par la partie située du côté opposé ; et son degré de condensation est déterminé par la grandeur de la force comprimante. A une distance sensible de la superficie du liquide, cette force provient d'une couche du liquide adjacente à la couche infiniment mince, dont l'épaisseur est complète et partout la même, c'est-à-dire égale au rayon d'activité des molécules fluides ; et, pour cette raison, la densité in-

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. IX, p. 76 et suivantes.

térieure du liquide est aussi constante, abstraction faite de la petite condensation due à la pesanteur, qui varie avec la distance à la surface supérieure. Mais quand cette distance est moindre que le rayon d'activité moléculaire, l'épaisseur de la couche située au-dessus de celle que l'on considère est aussi plus petite que ce rayon : la force comprimante qui provient de cette couche supérieure décroît alors très-rapidement avec sa distance à la surface, et s'évanouit entièrement à la surface même, où la couche infiniment mince n'est plus comprimée que par la pression atmosphérique. Par conséquent, la condensation du liquide décroît de même, suivant une loi inconnue, à mesure que l'on s'approche de sa surface libre, et sa densité est très-différente à cette surface et à une profondeur qui excède un tant soit peu le rayon d'activité de ses molécules, ce qui suffit pour qu'elle soit égale à la densité intérieure du liquide. Or, on démontrera, dans le premier chapitre de cet ouvrage, que si l'on négligeait cette variation rapide de la densité dans l'épaisseur de la couche superficielle (1), la surface capillaire demeurerait plane et horizontale, et il n'y aurait ni élévation

---

(1) Cette épaisseur doit être de grandeur finie, mais absolument insensible, d'après l'hypothèse qu'on a faite sur le peu d'étendue de la sphère d'activité moléculaire. Cela est confirmé par une expérience de M. Gay-Lussac. Ayant réduit un corps en poussière très-fine, il a trouvé sa pesanteur spécifique sensiblement la même avant et après cette opération; d'où il faut conclure que l'épaisseur de la couche dilatée qui termine chacune des parcelles de poussière, est insensible eu égard à leurs dimensions.

ni abaissement du liquide. On fera voir de même la nécessité d'avoir égard à la compression variable que le liquide éprouve près de la paroi du tube, et qui s'étend jusqu'à la limite de l'action exercée par ce corps solide.

En ayant donc égard à ces données physiques de la question, je suis parvenu à former, dans les chapitres 2 et 3, l'équation commune à tous les points de la surface de contact de deux liquides superposés et contenus dans un tube quelconque, et l'équation particulière aux points de son contour, ce qui comprend, comme cas particulier, les équations relatives à la surface libre d'un seul liquide. Leur forme est la même que celle des équations de la *Mécanique céleste*; mais les expressions en intégrales définies des deux constantes spéciales qu'elles renferment sont très-différentes, de sorte que leurs valeurs numériques le seraient également, si, au lieu de les déterminer par l'expérience, on pouvait les calculer directement d'après leurs expressions analytiques, ce qui exigerait que l'on connût les lois des actions du tube sur le liquide et du liquide sur lui-même. On trouvera, dans les chapitres suivans, les applications de ces équations générales à l'équilibre des liquides dans les tubes d'un très-petit diamètre et à d'autres questions analogues, et l'on y pourra remarquer l'usage que j'ai fait des tables elliptiques de M. Legendre, pour la solution rigoureuse de problèmes qui n'auraient pu, sans ce secours, être résolus que par approximation.

Depuis que cet ouvrage est écrit, j'ai eu connaissance d'un Mémoire de M. Gauss, qui paraît en ce moment sous le titre de *Principia generalia theoriæ figuræ*

fluidorum in statu æquilibrii (1). Pour former les équations de cet équilibre, l'auteur a recours au principe des vitesses virtuelles, qu'il applique à la masse entière du liquide, et non pas, comme dans la *Mécanique analytique*, à un élément différentiel de cette masse. Il trouve, de cette manière, qu'une certaine intégrale sextuple, étendue à toute cette masse, doit être un *minimum*. Dans le cas d'un liquide homogène et incompressible, il réduit d'abord cette quantité à une intégrale quadruple; et en considérant spécialement le cas où les forces appliquées au liquide sont la pesanteur et l'attraction mutuelle de ses molécules, dont la sphère d'activité est insensible, il réduit de nouveau la quantité dont il s'agit, et qui est ensuite composée de trois termes, savoir : le produit du poids du liquide et de l'ordonnée verticale de son centre de gravité, l'aire de sa surface libre multipliée par une constante qui ne dépend que de la matière du liquide, et l'aire des parois fixes contre lesquelles il s'appuie, multipliée par une seconde constante dépendante de la matière du liquide et de celle de la partie solide du système. Par les règles connues du calcul des variations, on détermine la surface inconnue du liquide qui rend cette somme un *minimum*, et, comme on sait, on trouve à la fois l'équation générale de cette surface et l'équation particulière de son contour, ce qui est l'avantage caractéristique de la méthode que M. Gauss a suivie. Mais cet illustre géomètre étant parti des mêmes données physiques que Laplace, et n'ayant pas non plus considéré la variation

(1) Gœttingue, 1830.

de densité aux extrémités du liquide, qu'il a regardé, au contraire, comme incompressible dans toutes ses parties, les objections qui s'élèvent contre la théorie de Laplace s'appliquent également à la sienne, qui ne diffère de l'autre que par la manière de former les équations d'équilibre. On peut, à cet égard, employer différens moyens; mais, sans craindre de compliquer le calcul et d'en augmenter les difficultés, il importe de ne négliger aucune des circonstances essentielles de la question, parmi lesquelles il faut compter surtout la dilatation du liquide près de sa surface libre et la condensation qui peut être produite par l'attraction du tube.

La conséquence générale que l'on tirera de notre théorie, c'est que les phénomènes de la capillarité sont dus à l'action moléculaire, modifiée, non-seulement par la courbure des surfaces, comme Laplace l'avait dit, mais aussi par l'état particulier des liquides à leurs extrémités.

Notice *sur la Cristallisation de l'oxide de fer.*

Par M. de Haldat, D.-M.

Il arrive si rarement à l'art d'imiter exactement la nature dans le développement des formes sous lesquelles se présente le plus grand nombre des substances qui composent le globe terrestre, que lorsqu'on trouve quelque moyen pour y parvenir, on doit le considérer comme une bonne fortune. Les oxides métalliques, si

abondamment déposés dans le sein de la terre, sont plus particulièrement celles de ces substances qui se montrent le moins disposées à cristalliser. Séparées des acides auxquels elles se trouvent combinées dans les sels nombreux qu'elles peuvent former, elles se présentent sous forme de poudre, dont les molécules n'ont aucune forme déterminée, quoique produites dans des circonstances qui semblent propres à favoriser la cristallisation.

Je ne chercherai pas à remonter aux causes qui peuvent s'opposer à la cristallisation des oxides formés par l'art, ni à l'examen de celles qui la déterminent dans ceux que la nature nous présente si fréquemment, et sur lesquelles les recherches de M. Becquerel ont répandu beaucoup de lumière. Je rapporterai seulement le moyen par lequel je suis parvenu à imiter les fers de l'île d'Elbe et de Framont. Ce procédé même n'a rien de nouveau, puisqu'il n'est autre chose que celui par lequel s'opère la décomposition de l'eau dans les cours de chimie, et je dois ajouter que tous ceux qui ont pratiqué cette opération ont obtenu le produit sur lequel je veux fixer l'attention des naturalistes; mais ce qui les a empêchés de le remarquer, c'est sans doute la forme sous laquelle le fer est ordinairement employé dans cette analyse. Selon le procédé de Lavoisier, on prescrit ordinairement les copeaux que les tourneurs en fer détachent de la pièce qui, dans l'opération, s'empâtant d'oxide et se brisant très-facilement quand on les retire du tube, sont par cela seul peu propres à montrer les formes cristallines qui s'y développent nécessairement. C'est pour remédier à cet inconvénient, et plus encore pour rendre plus facile

de fer par le cyanoferrure de potassium, a été lavé à froid un très-grand nombre de fois; néanmoins l'eau des derniers lavages était colorée en jaune et précipitait le chloride de fer en bleu. En faisant alors des lavages à chaud, les eaux étaient plus colorées : évaporées à siccité, elles ont laissé un résidu qui s'est redissout dans l'eau et a précipité abondamment le chloride de fer en bleu. Après quelques lavages, le bleu de Prusse s'est terni et a fini par devenir d'un rouge brun. A ce terme, l'eau ne précipitait plus le chloride de fer. Le résidu n'était plus en effet que de l'oxide de fer pur; il n'a pas été altéré par la calcination, et on n'a pu y observer la moindre trace d'alcali. Le bleu de Prusse, au contraire, a constamment donné de la potasse par la calcination, tant qu'il a coloré les eaux de lavage, et il n'a cessé de les colorer qu'après une destruction complète. On remarque que, pendant ce changement, il se dégage de l'acide hydrocyanique.

Il résulte de cette expérience que le bleu de Prusse le plus pur retient du cyanoferrure de potassium, et que l'eau, aidée de la chaleur, le décompose entièrement; elle cède au fer de l'oxigène et de l'hydrogène au cyanogène.

On a versé du chloride de fer dans une dissolution de cyanoferrure de potassium en excès, et après un grand nombre de lavages à froid, on a examiné la liqueur : elle était colorée en vert bleuâtre; mais en l'exposant à la chaleur, elle est devenue jaune et a laissé précipiter de l'oxide de fer; elle a même pu décomposer une quantité très-notable du bleu de Prusse, au-dessus duquel elle avait été prise, et la réduire en oxide de fer pur.

On a préparé un autre bleu de Prusse en versant du cyanoferrure de potassium dans du chloride de fer en grand excès. Après des lavages très-multipliés, la liqueur était colorée en vert bleuâtre, comme la précédente, et a présenté exactement les mêmes propriétés.

Ces deux expériences mettent en évidence que le bleu de Prusse préparé avec un excès de cyanoferrure de potassium ou de chloride de fer, cède constamment à l'eau du cyanoferrure de potassium; ce liquide dissout en même temps du bleu de Prusse; mais par l'action de la chaleur, le bleu se décompose et régénère du cyanoferrure de potassium; ce qui suppose que l'eau de lavage est alcaline.

Il est prouvé par ces expériences que le bleu de Prusse, préparé avec le cyanoferrure de potassium et le chloride de fer, retient constamment du cyanoferrure de potassium. Il est à remarquer que les eaux de lavage doivent être alcalines, puisqu'elles décomposent le bleu de Prusse et le ramènent à l'état de peroxide de fer.

La quantité de potassium, que nous supposons exister à l'état de cyanure dans le bleu de Prusse, paraît être très-variable d'après le nombre de lavages qu'on lui fait éprouver et d'après le mode de préparation. Ainsi, 100 parties de bleu de Prusse préparé avec le cyanoferrure de potassium et le chloride de fer en excès ont donné par la calcination 1,442 de potasse, ou 2,004 de cyanure de potassium. 100 parties de bleu préparé avec le cyanoferrure de potassium en excès en ont donné 8,684 de cyanure de potassium.

Du bleu de Prusse obtenu avec le chloride de fer et le cyanoferrure rouge de potassium parait identique avec

les bleus précédens. Il donne de la potasse par la calcination, et les eaux de lavage colorées en vert bleuâtre deviennent jaunes par la chaleur, en laissant précipiter de l'oxide de fer; elles ont une réaction alcaline, et peuvent décomposer une nouvelle quantité de bleu de Prusse.

Cette réaction alcaline dans les eaux de lavage, qui, primitivement, pouvaient être acides, est très-remarquable. Ne pourrait-on pas attribuer à cet excès d'alcali, trop faible pour décomposer le bleu de Prusse à froid, la dissolution de ce dernier? car M. Robiquet a remarqué que la dissolution commence à l'instant où la liqueur n'est plus acide.

Du bleu de Prusse préparé avec le cyanoferrure de potassium et le sulfate d'oxidule de fer en très-léger excès, se comporte d'une manière différente. Tant qu'il a été peu coloré, les eaux de lavage contenaient à peine des traces de cyanoferrure de potassium; elles n'ont pas laissé déposer d'oxide de fer par l'ébullition, et n'ont pas décomposé la moindre quantité de bleu. Mais le bleu de Prusse ayant acquis une très-grande intensité de couleur par sa dessication à l'air sur des assiettes, l'eau avec laquelle on l'a ensuite lavé s'est colorée en vert bleuâtre, et a manifesté une réaction alcaline; en la chauffant, elle est devenue jaune, a laissé déposer de l'oxide de fer et a décomposé du bleu de Prusse. Elle précipitait alors assez abondamment le chloride de fer en bleu. On a trouvé dans ce bleu 16 pour cent de cyanure de potassium.

Lorsqu'on traite du cyanoferrure de potassium par de l'acide sulfurique, il se dégage, comme on sait, beau-

coup d'acide hydrocyanique, et il se précipite une poudre blanche qui résiste à une longue ébullition avec l'acide sulfurique. Après l'avoir lavée un grand nombre de fois avec de l'eau bouillie, on en a mis une portion à l'air libre, dans une assiette. La matière s'est desséchée, et n'a pris qu'une couleur peu foncée, d'un bleu sale. Une autre portion exposée à l'air, après avoir été mouillée d'un peu d'acide sulfurique affaibli, est devenue bleue très-promptement; l'acidité a disparu complètement, et il s'est formé du sulfate de potasse. Plusieurs autres portions d'acide sulfurique ont été successivement neutralisées de même, et le précipité a pris une couleur de plus en plus intense.

Le précipité blanc a été calciné à une chaleur rouge, et on a obtenu de l'oxide de fer mêlé de carbonate de potasse. On en a aussi brûlé une portion avec de l'oxide de cuivre auquel on avait ajouté un peu de sulfate de cuivre pour saturer la potasse, et on a obtenu des résultats qui semblent conduire à cette conséquence, que le précipité blanc est un composé de :

9 proportions de cyanogène;
7 .... de fer;
2 .... de potassium.

En sorte que, si l'on suppose 7 proportions de cyanoferrure de potassium qui renferment :

14 prop. de potassium,
7 de fer,
21 de cyanogène,

il y aura (en laissant au fer 7 proportions de cyanogène, et au potassium 2) 21 moins 9 = 12 proportions

de cyanogène qui en produiront 12 d'acide hydrocyanique, c'est-à-dire, les quatre septièmes de celui contenu dans le sel, et il se formera 12 proportions de sulfate de potasse.

Le résultat théorique se fonde sur la supposition qu'on a faite que le cyanoferrure blanc doit renfermer assez de cyanogène pour devenir bleu, et que c'est le potassium qui doit lui fournir tout ce qui lui manque. Le cyanure blanc serait par conséquent formé de :

7 proportions de fer,
2 .... de potassium,
9 .... de cyanogène ;

et si le potassium cède, en s'oxidant, son cyanogène au fer, il ne restera que 7 proportions de fer et 9 de cyanogène, qui, pour former le bleu, se partageront en :

3 proportions de cyanure de fer,
4 .... de cyanide de fer.

Pour vérifier la composition théorique du cyanoferrure blanc, on en a décomposé 3 grammes par la calcination, et on a obtenu :

Peroxide de fer...	1g,530 ;
Potassium.......	0 ,431.

On aurait dû obtenir 1g,625 d'oxide et 0g,465 de potassium ; mais il est à remarquer que les deux premiers nombres sont à très-peu près dans le même rapport que les deux derniers ; ce qui prouverait seulement que le sel soumis à la calcination n'était pas parfaitement desséché.

Pendant l'action de l'acide sulfurique sur le cyanoferrure de potassium, il ne se dissout pas de fer; ce métal reste en totalité dans le cyanoferrure blanc.

Le cyanoferrure de cuivre a donné 6,7 pour cent de cyanure de potassium : celui d'argent en a donné 9,3.

Le cyanoferrure de plomb, après un nombre considérable de lavages, cédait encore à l'eau un peu de cyanoferrure de potassium, la colorait en jaune, et lui donnait la propriété de produire du bleu avec le chloride de fer : on a aussi trouvé de la potasse dans ce sel, mais moins que dans celui d'argent; il en est resté une portion combinée avec l'oxide de plomb. La présence du potassium dans le cyanoferrure de plomb empêche d'en retirer pur l'acide hydrocyanoferrique, en le décomposant par l'hydrogène sulfuré, d'après Berzélius. Le procédé de Robiquet est sous ce rapport de beaucoup préférable.

On ne peut pas non plus obtenir pur l'hydrocyanoferrate d'ammoniaque en décomposant le bleu de Prusse par l'ammoniaque : après l'avoir exposé à l'action de la chaleur, on trouve dans le résidu beaucoup de cyanure de potassium.

Le cyanoferrure de plomb, soumis à l'action de la chaleur, présente un phénomène qui mérite d'être remarqué. On obtient d'abord du gaz azote mêlé de cyanogène, et de l'hydrocyanate d'ammoniaque. La matière, quoique rouge et ne perdant plus rien, devient tout-à-coup incandescente, et laisse dégager presque instantanément une grande quantité d'azote. Le résidu, refroidi sans le contact de l'air, est noir; il est pyrophorique à quelques degrés au-

dessus de la température ordinaire, et donne abondamment de l'ammoniaque dans un air humide; il en produit aussi beaucoup avec la vapeur d'eau à une chaleur rouge. Après l'inflammation spontanée de la matière noire, il reste une combinaison de deux proportions d'oxide de plomb et une d'oxide de fer, très-fusible au chalumeau et d'un brun orangé. La forte incandescence qui se manifeste pendant la calcination du cyanoferrure de plomb est certainement un indice d'une nouvelle combinaison très-intime qui s'est formée. Mais quelle est cette combinaison ? De nouvelles recherches peuvent seules nous l'apprendre.

NOTE *sur quelques expériences galvanométriques.*

PAR M. BIGEON.

CES expériences ont été faites avec des lames de cuivre et de zinc d'égales dimensions, plongeant dans divers mélanges acides, et communiquant avec les deux extrémités des fils d'un galvanomètre à double aiguille soutenue par un fil d'argent très-fin, dont la torsion mesurée, après avoir ramené l'aiguille aimantée au point de départ par le mouvement d'une aiguille mobile sur un cadran divisé, donnait l'expression de la force électro-dynamique produite dans chaque cas.

Mon principal objet en commençant ces expériences avait été de chercher à vérifier une idée de M. Ampère, que cet illustre physicien m'avait engagé à suivre relati-

vement à l'influence que pouvait avoir sur la transmission de l'électricité l'état de la surface de la partie des métaux électromoteurs en contact avec le liquide conducteur; mais une fois les appareils nécessaires à cet objet construits, je pensai qu'il pourrait être utile à la science d'en profiter pour répéter quelques expériences du docteur Marianini, et considérer quelques circonstances du passage du fluide galvanique à travers les conducteurs liquides.

1°. *Etat de la surface.*

Pour reconnaître l'effet produit par l'état de la surface, j'ai employé cinq plaques de cuivre : l'une unie; la seconde percée de trous rapprochés, dont le contour présentait des bavures nombreuses, saillantes sur la surface; la troisième, à carreaux formés par deux systèmes de traits parallèles gravés sur la surface antérieure; la quatrième, rayée irrégulièrement avec une râpe; la cinquième, de laiton mince (clinquant).

Voici la moyenne de quelques expériences faites avec des fils de torsion et des mélanges acides différens :

	Eau et $\frac{1}{80}$ acide sulfurique.		Eau et $\frac{1}{40}$ acide nitrique.
	Fil n° 1.	n° 2.	n° 3.
Plaque unie......	565°	45°	315°
Id. à carreaux....	650	46	335
Id. à trous......	670	50	350
Id. râpée........	600	45 $\frac{1}{2}$	320
Clinquant........	450	36	»

Ainsi le fluide galvanique paraît se transmettre avec plus de facilité à travers une surface rayée, dépolie ou couverte d'aspérités, qu'à travers une surface unie. La différence de pouvoir conducteur, sans être considérable,

est assez sensible, et c'est une nouvelle analogie à établir entre les phénomènes du galvanisme et ceux du calorique, ou entre les fluides calorique et galvanique que l'on a considérés comme principes de ces phénomènes. Il est d'autres analogies qu'a remarquées M. de La Rive relativement à l'effet de l'interposition des écrans; il en est d'autres encore qui résultent des expériences dont j'ai maintenant à parler.

2°. *Inclinaison des lames immergées.*

Pour reconnaître l'effet de l'inclinaison de la surface, j'ai couvert d'un enduit de cire une des faces de la lame de cuivre, le zinc restant perpendiculaire à la ligne qui aurait joint le centre des lames; la face du cuivre était placée dans diverses positions plus ou moins inclinées à la superficie du zinc. Comme dans toutes ces expériences j'ai employé les mélanges d'eau acidulée qui servent dans la pile voltaïque, afin de pouvoir appliquer avec quelque certitude mes résultats à la construction des piles, l'action, très-énergique d'abord, diminue assez rapidement, inconvénient auquel on pare en partie, il est vrai, en restant le moins de temps possible à chaque expérience, et les répétant un grand nombre de fois. Voici une suite d'expériences consécutives, dans lesquelles les lames ont été successivement parallèles, inclinées à 45° et perpendiculaires :

Inclinaisons. 0° 45° 90° 45° 0° 45° 90° 45° 0° 45° 90° 45° 0°;
Torsions.... 213° 203° 193° 198° 204° 196° 191° 194° 197° 190° 180° 189° 199°;
Moyenne : lames parallèles 203°; inclinées à 45°, 195; perpendiculaires 188.

Ainsi l'effet diminue avec l'inclinaison, comme dans la transmission de la lumière et de la chaleur, mais suivant une autre loi; l'effet de la face postérieure n'est pas nul, mais il est bien moindre que celui de la face antérieure : en effet, en opposant successivement au zinc la face couverte de cire et la face nue, j'ai obtenu, pour terme moyen de plusieurs expériences :

Effet de la face antérieure.....	169;
Effet de la face postérieure....	84;
Effet total..............	239.

On ne peut, au reste, tirer de ces expériences des conséquences générales; elles ont été faites avec des plaques de 6 lignes de largeur à 2 pouces de distance; et quand les lames sont très-rapprochées, l'effet de la face postérieure est beaucoup moindre, toute proportion gardée.

3°. *Etendue de la surface des lames immergées.*

Lames de 14 lignes de largeur.

Quantité dont plongent dans le liquide le cuivre;	le zinc.	Torsion.
3l.	3l.	75°
6	3	116
9	3	146
12	3	172
15	3	190
3	6	80
6	6	122
9	6	155
12	6	188
15	6	213
3	9	83
6	9	131
9	9	165
12	9	193
15	9	222

Le cuivre et le zinc étaient à 9 lignes de distance. On voit, comme l'a annoucé le docteur Marianini, que la surface du cuivre a une influence beaucoup plus grande que celle du zinc sur l'effet produit ; mais on se tromperait gravement, si on croyait pouvoir appliquer ces résultats à la construction des piles voltaïques, et y diminuer par suite arbitrairement la quantité de zinc employée. A de très-petites distances, la surface du zinc a une grande influence, et l'effet est d'autant plus grand qu'elle est placée plus convenablement; pour qu'à chaque élément zinc se présente un élément cuivre très-voisin, et réciproquement. C'est ce que montre le tableau suivant, obtenu par une série d'observations dans lesquelles le cuivre et le zinc étaient à 4 lignes seulement l'un de l'autre, et la quantité totale de métal immergé de 18 lignes.

Quantité dont plongent dans le liquide			
le cuivre;	le zinc.	Torsion.	Tors. moy.
3	15	134	113
6	12	263	224
9	9	305	286
12	6	290	276
15	3	226	222
15	3	218	»
12	6	263	»
9	9	267	»
6	12	187	»
3	15	92	»

L'effet *maximum* a lieu quand la surface du cuivre est égale ou environ à celle du zinc; ce dont il est facile

de se rendre compte en admettant, ce qui paraît résulter des expériences, que la surface du zinc, grande ou petite, rayonne à peu près toute la quantité de fluide positif produit, et ayant égard à ce que constatent les expériences qui précèdent ou qui vont suivre relativement aux effets de l'inclinaison et de la distance ; alors la plus grande quantité de fluide sera transmise quand chaque point du zinc, émettant le moins possible de fluide, trouvera, à une petite distance, une surface de cuivre correspondante pour l'absorber.

4°. *Distance des conducteurs immergés.*

Les plaques de cuivre et de zinc ont chacune 14 lignes sur 15, et sont placées parallèlement l'une à l'autre. Voici deux séries d'expériences faites avec deux fils de torsion différens :

Distance des lames.	Torsion.	Distance des lames.	Torsion.
21 lign.	377	3 lign.	493
12	516	6	441
6	629	12	358
3	788	21	313
$\frac{1}{2}$	972	21	318
$\frac{1}{2}$	958	12	390
3	748	6	463
6	551	3	531
12	462	»	»
21	360	»	»

On voit que l'effet est d'autant moindre que la distance des lames immergées est plus grande.

5°. *Pouvoir électromoteur relatif de divers liquides.*

1. Eau et $\frac{1}{80}$ en volume acide sulfurique. Force moyenne 106°. Dégagement considérable d'hydrogène sur le zinc, qui se dissout rapidement.
2. Eau et $\frac{1}{40}$ acide hydrochlorique du commerce. Force moyenne 58°. Action sur le zinc semblable à celle de l'acide sulfurique.
3. Eau et $\frac{1}{40}$ acide nitrique. Force moyenne 106°. Le zinc est très-peu altéré.
4. Eau et $\frac{1}{80}$ acide nitrique et $\frac{1}{80}$ acide hydrochlorique. Force moyenne 59°. Il ne se dégage point d'hydrogène sur le zinc.
5. Eau et $\frac{1}{40}$ acide nitrique et $\frac{1}{160}$ acide sulfurique. Force moyenne 96°. Il ne se dégage point d'hydrogène sur le zinc.
6. Eau et $\frac{1}{80}$ acide nitrique et $\frac{1}{80}$ acide sulfurique. Force moyenne 120°. Très-faible dégagement d'hydrogène sur le zinc.

C'est une propriété remarquable de l'acide nitrique, que celle d'arrêter l'action dissolvante des acides sulfurique et hydrochlorique sur le zinc : il jouit de cette faculté à un haut degré. Une action de huit heures du mélange n° 1 sur un couple avait complètement dissous le zinc, tandis qu'une action de même durée sur un couple semblable du mélange n° 6 ne l'avait pas dissous à moitié.

RAPPORT *fait à l'Académie des Sciences, par M.* Navier, *sur un Mémoire de M.* Raucourt *relatif à la mesure des vitesses de la Néva.*

L'ACADÉMIE nous a chargés, MM. de Prony, Girard et moi, de lui rendre compte de deux Mémoires relatifs à la mesure des vitesses de la Néva, à Saint-Pétersbourg, qui lui ont été présentés en septembre et octobre 1829, par M. Raucourt, ingénieur des Ponts et Chaussées. Ces Mémoires contiennent un grand nombre d'observations qui ont pour objet de connaître les vitesses respectives des filets d'eau dans les diverses parties du lit de ce fleuve, dont les dimensions en largeur et en profondeur sont très-grandes. Les résultats qui ont été obtenus paraissent devoir étendre les connaissances que l'on possède aujourd'hui sur les lois physiques qui règlent les mouvemens des eaux courantes, et sur les diverses causes par lesquelles ces mouvemens peuvent être modifiés.

Les premiers savans qui se sont occupés de ces phénomènes, tels que Mariotte en France, et Guglielmini en Italie, n'ont eu sur cet objet que des idées très-confuses, et les notions qu'ils ont établies dans leurs ouvrages sur la nature du mouvement que la gravité tend à imprimer à une masse de fluide contenue dans un canal incliné, et sur l'altération que le frottement du fluide sur les parois apporte dans ce mouvement, sont également dépourvues d'exactitude. Ces auteurs paraissent penser que, si le frottement dont on vient de parler n'avait pas lieu, la vitesse des filets de fluide aug-

menterait à mesure qu'ils seraient placés à une plus grande profondeur au-dessous de la surface ; mais que, à raison de ce frottement, les filets placés immédiatement sur le fond sont retardés, en sorte que la vitesse *maximum* n'est pas sur le fond même, mais à quelque distance au-dessus.

Dubuat, dans ses *Principes d'hydraulique*, dont la première édition a paru en 1779, s'est formé des idées plus justes. Il considère d'abord un tuyau par lequel l'eau coule d'un vase dans un autre. La gravité tend à imprimer des vitesses égales à tous les filets de fluide contenus dans ce tuyau ; mais le frottement du fluide sur la paroi, et l'adhésion des molécules même du fluide, produisent une diminution dans ces vitesses qui est d'autant plus forte que les filets sont plus voisins de la paroi. D'après cela, le filet qui est placé dans l'axe du tuyau est celui qui se meut avec la vitesse la plus grande, et l'on doit trouver des vitesses de moins en moins grandes, à mesure que l'on s'éloigne de l'axe en s'approchant de la paroi. A l'égard d'un canal découvert, on peut le considérer comme un tuyau dont on aurait enlevé la moitié supérieure, d'où l'on conclut que, dans un courant d'eau, la vitesse *maximum* doit se trouver à la surface et au milieu du lit, ou plutôt dans l'endroit qui répond à la plus grande profondeur. Si, à partir de ce point, on s'approche suivant une direction quelconque de la paroi, on trouvera des vitesses diminuant progressivement de plus en plus.

Dubuat n'a point cherché d'ailleurs à déterminer la loi de la distribution des vitesses dans les différentes parties de la section d'un courant ; il a considéré seu-

lement trois vitesses principales : 1° la plus grande de toutes, qui a lieu à la surface et vers le milieu du lit; 2° la plus petite qui a lieu au fond contre la paroi; 3° *la vitesse moyenne*, c'est-à-dire celle qui, étant multipliée par la section, donne le produit du courant dans l'unité de temps; et il a cherché à connaître par l'expérience les rapports de ces vitesses entre elles, et avec la pente et la section. MM. Girard et de Prony ont établi, au moyen de ces expériences et de celles de plusieurs autres savans et ingénieurs, des règles fort simples par lesquelles on peut résoudre avec facilité, et avec une exactitude suffisante pour les applications, les principaux problèmes relatifs à l'hydraulique-pratique. Christian Brunings, ingénieur célèbre, inspecteur général des rivières de Hollande et de West-Frise, chargé des travaux du Rhin, a publié, dans le tome XXVI des *Mémoires* de la Société de Harlem, un Mémoire fort étendu sur les eaux courantes, dans lequel il décrit différens appareils propres à mesurer la vitesse d'une rivière à différens points de sa section transversale. Il a fait l'application de ces appareils au jaugeage de l'un des bras du Rhin. M. Wibeking a rapporté le résultat de ce jaugeage dans son *Architecture hydraulique,* page 125 et suivantes, et fait connaître comment, d'après les expériences de Brunings, les vitesses varient aux différens points de la section du Rhin, sur laquelle ses observations ont été faites : les planches XVIII et XIX de l'atlas joint à l'*Hydraulique* de Wibeking, indiquent les différens instrumens à l'aide desquels on a jusqu'à présent essayé d'assigner la loi de variabilité dont il s'agit.

Les savans italiens se sont aussi occupés, dans ces derniers temps, de la question qui consisterait à déterminer la loi suivant laquelle la vitesse varie dans les différentes parties du lit d'une rivière, et particulièrement la loi suivant laquelle elle décroît de la surface au fond, dans les divers points d'une même verticale; c'est ce qu'ils ont appelé l'*échelle des vitesses*. La connaissance de cette loi, s'il en existait une générale, serait très-utile, parce qu'il suffirait alors de quelques observations faciles, faites à la surface avec des corps flottans, pour faire le jaugeage, ou pour déterminer le produit d'un courant. Diverses expériences, faites dans cette vue, ont été publiées en Italie, parmi lesquelles on peut citer celles de M. Focacci; insérées dans le tome XIII des *Mémoires de la Société italienne*, qui a paru en 1807. Elles ont présenté un résultat qui paraît d'abord contraire aux notions admises d'après Dubuat, et qui consiste en ce que, dans un canal de 5 pieds de profondeur, la plus grande vitesse a lieu, non pas à la surface même, mais à 2 pieds ou 2 pieds et demi au-dessous de cette surface. Les expériences dont il s'agit n'étaient pas d'ailleurs assez nombreuses, ni assez variées pour fixer les idées sur cet objet.

Cet exposé sommaire était nécessaire pour mettre l'Académie à même d'apprécier le travail de M. Raucourt. Le premier Mémoire de cet ingénieur a pour objet la mesure de vitesse de la Néva pendant l'hiver. Dans cette saison, le fleuve est couvert d'une épaisse couche de glace, sous laquelle l'eau coule comme dans un immense tuyau de conduite. Les observations ont été faites pendant l'hiver de 1824, dans la partie du cours du

fleuve située près du palais de Tauride, où la largeur de la section est de plus de 900 pieds anglais, et où la profondeur surpasse 60 pieds; la figure de cette section est assez régulière, la plus grande profondeur étant peu éloignée du milieu de la largeur. Cependant la paroi se relève un peu plus brusquement sur une des rives que sur l'autre. L'auteur a employé, dans ces premières expériences, un instrument analogue au loch qui sert à mesurer la vitesse du sillage des vaisseaux. Cet instrument peut être descendu sous l'eau à une profondeur arbitraire : un plongeur, entraîné par le courant, fait développer une ficelle qui est envidée, non pas comme dans le loch, sur une bobine tournante, mais sur un cône fixe dont l'axe est placé dans le sens du courant. Cette disposition permet au fil de se développer sans aucune résistance sensible. L'instrument, convenablement lesté, est supporté sur deux cordes qui peuvent être tendues séparément, et en tendant alternativement l'une ou l'autre, on permet ou on arrête à volonté le développement du fil. La longueur de la portion du fil qui s'est développée dans un temps donné fait juger de la vitesse du courant. On conçoit que de semblables observations, faites par un grand froid, avec un instrument de cette nature qu'il faut descendre sous l'eau au travers d'un trou fait dans la glace, jusqu'à 60 pieds de profondeur, ne peuvent présenter une extrême exactitude. Cependant les nombres obtenus par l'auteur dans le même lieu, à un ou deux jours d'intervalle, ne diffèrent pas de plus de $\frac{1}{8}$, et les valeurs des vitesses observées dans les divers points d'une même verticale présentent des séries régulières. La parfaite exactitude de chaque

nombre est d'ailleurs ici de peu d'importance; ce qui peut intéresser principalement l'hydraulicien est l'ensemble des résultats, et la connaissance qu'ils donnent de la manière dont les vitesses se distribuent dans une très-grande masse d'eau coulant sous une couche de glace.

Les vitesses ont été observées dans sept lignes verticales, distribuées à intervalles à peu près égaux dans la largeur de la section, que nous avons dit être d'environ 900 pieds. La vitesse *maximum* s'est trouvée dans la verticale placée dans le lieu de la plus grande profondeur qui était de 63 pieds. Cette vitesse *maximum* était de 2 pieds 7 pouces par seconde environ, et a été observée un peu au-dessous du milieu de la longueur de cette verticale; près de l'extrémité supérieure, la vitesse était de 1 p. 11, et près de l'extrémité inférieure, 1 p. 65. Les observations faites dans les autres verticales présentent des résultats analogues, la plus grande vitesse étant toujours au milieu ou un peu au-dessous du milieu de la hauteur. Mais cette plus grande vitesse, aussi bien que les vitesses supérieures et inférieures, diminue d'une verticale à l'autre à mesure que l'on s'approche des deux rives du fleuve. Contre ces rives mêmes, c'est-à-dire aux deux extrémités de la section, la vitesse de l'eau est sensiblement nulle, ce fluide se trouvant mélangé de masse de glace spongieuse. On voit, d'après cela, que si l'on se place un peu au-dessous du milieu de la verticale placée dans le lieu de la plus grande profondeur, et si l'on s'avance à partir de ce point en suivant une ligne quelconque dirigée vers la paroi, on trouvera des vitesses de plus en plus petites, et réciproquement la vitesse augmente toujours lorsque, en par-

tant de la paroi, l'on s'avance vers le point dont il s'agit. Nous remarquerons d'ailleurs que ces résultats sont entièrement conformes aux notions d'après lesquelles on regarde le mouvement d'une masse fluide contenue dans un tuyau comme étant modifié par une sorte de frottement produisant dans le mouvement des couches contiguës à la paroi un retardement qui se propage de couche en couche jusqu'à l'axe du tuyau. Les résultats dont il s'agit s'accordent également avec la théorie du mouvement des fluides en ayant égard aux forces d'adhérences, qui a été donnée en premier lieu par le rapporteur dans un Mémoire inséré dans le tome VI des Nouveaux Mémoires de l'Académie des Sciences. Mais il était important de voir ces notions confirmées par des observations faites dans une très-grande masse d'eau, où l'on reconnaît ainsi que les forces qui produisent l'adhérence dans les fluides, établissent une distribution des vitesses tout-à-fait analogue à celle qui pourrait avoir lieu dans un petit tuyau, et non moins régulière. On reconnaît également que le frottement de l'eau contre la glace qui la recouvre paraît donner lieu à une résistance un peu plus grande que celle du frottement de l'eau contre le fond du lit, puisque les plus grandes vitesses ont été généralement observées un peu au-dessous du milieu de la profondeur, circonstance qui peut être attribuée à ce que la face inférieure de cette couche de glace était plus inégale que la surface du fond du fleuve.

M. Raucourt a cru pouvoir représenter la loi des vitesses, dans chaque verticale, par les ordonnées d'une portion d'ellipse, la courbe dont il s'agit ayant peu d'amplitude ; il serait aisé de représenter les résultats des

expériences par d'autres courbes dont le caractère serait mieux adapté à la nature du phénomène : nous n'insisterons pas sur ce point qui ne pourrait importer qu'à la facilité des applications.

Le second Mémoire présenté par l'auteur a pour objet la mesure de la vitesse de la Néva pendant l'été. Les observations ont été faites en 1826, et l'on y a employé, concurremment avec l'instrument dont il a été question ci-dessus, d'autres instrumens fondés sur des principes différens, et dans lesquels les vitesses sont indiquées au moyen de la flexion ou de la contraction d'un ressort, ou par l'inclinaison d'un pendule ; les précautions nécessaires ont été prises pour obtenir des résultats suffisamment exacts pour l'objet que l'auteur avait en vue. Mais nous répétons qu'il s'agit moins ici de s'attacher à la précision des nombres qui ont été obtenus, que de connaître les indications présentées par ces observations sur la manière dont les vitesses sont distribuées, suivant diverses circonstances, dans les diverses parties du lit d'un grand fleuve.

Pour donner de la manière la plus simple une idée des résultats principaux des observations dont il s'agit, nous supposerons d'abord que l'on se représente le fleuve couvert d'une épaisse couche de glace, et que prenant une ligne verticale quelconque pour axe des abscisses, on construise une courbe dont les ordonnées horizontales représenteront les vitesses des filets de fluides correspondans à chaque point de l'axe. Cette courbe, conformément à ce qui a été dit plus haut, aura son ordonnée *maximum* un peu au-dessous du milieu de l'axe ; les ordonnées diminueront à partir de ce point jusqu'aux deux

extrémités, et l'ordonnée extrême du côté du haut sera un peu moindre que l'ordonnée extrême du côté du bas. Admettons maintenant que la couche de glace soit enlevée, comme elle l'est effectivement dans l'été. La position de l'ordonnée *maximum*, et la figure de la partie inférieure de la courbe ne subiront que de fort petits changemens. Mais il n'en sera pas de même de la partie supérieure de cette même courbe, dont l'aspect pourra changer beaucoup suivant diverses circonstances.

Si le temps est parfaitement calme, cette partie supérieure est dirigée presque en droite ligne, la vitesse du fluide étant à la surface moindre, mais presque égale à la vitesse *maximum*. Ce résultat, qui répond à l'état naturel de la rivière, coïncide avec les observations faites en Italie, et mentionnées précédemment. On doit en conclure que le frottement de l'eau contre la couche d'air qui la couvre donne lieu, quand l'air est immobile, à une résistance beaucoup moindre que le frottement contre une paroi solide, mais dont l'effet n'est cependant pas insensible.

Si le vent a soufflé pendant quelque temps dans une direction contraire à celle du courant, l'effet du frottement réciproque de l'eau contre l'air devient alors beaucoup plus marqué; les ordonnées diminuent dans la partie supérieure de la courbe, en sorte que la vitesse à la surface peut être beaucoup moindre que la vitesse *maximum*, et surpasser peu la vitesse au fond. Le frottement dont il s'agit produit alors une résistance très-comparable à celle qui serait due au frottement contre la paroi solide.

Si le vent souffle, au contraire, dans la direction du

courant, la vitesse augmente à la surface; la partie supérieure de la courbe présente alors une inflexion, et l'ordonnée extrême, représentant la vitesse à la surface, devient plus grande que l'ordonnée correspondante au *maximum* qui existe toujours vers le milieu de la courbe. On conçoit d'ailleurs que ces effets que nous venons d'indiquer d'une manière générale, peuvent présenter diverses modifications, suivant la vitesse du vent, la durée du temps pendant lequel il a soufflé dans une direction déterminée, et les changemens de direction qui se succèdent immédiatement.

On peut conclure de ces observations qu'indépendamment des vagues ou ondulations produites à la surface des eaux par l'action du vent, et dont l'effet est peu sensible à une petite profondeur au-dessous de cette surface, cette action produit dans la distribution des vitesses des divers filets d'une grande masse d'eau courante une altération plus grande qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici. Et si, comme il y a lieu de le présumer, les observations faites par M. Raucourt sont confirmées par d'autres résultats du même genre, on ne pourra se dispenser dans la suite d'avoir égard à l'état de l'atmosphère dans les observations et expériences qui auront pour objet la connaissance de la vitesse de l'eau dans un canal ou dans un fleuve, et l'appréciation du volume de fluide qui coule dans l'unité de temps.

Nous pensons, d'après ce qui précède, que les observations contenues dans les Mémoires présentés par M. Raucourt ajoutent quelque chose aux connaissances acquises sur le mouvement des eaux courantes, qu'elles

sont utiles au perfectionnement de l'hydraulique pratique, et qu'elles méritent l'approbation de l'Académie.

Analyse *des séances de l'Académie royale des Sciences* (1).

Séance du lundi 3 *janvier* 1831.

En exécution du réglement, l'Académie procède au scrutin pour la nomination d'un vice-président. M. Lacroix réunit la majorité des suffrages. M. Duméril, vice-président de l'année précédente, prend le fauteuil.

M. Galy-Cazalat présente, pour le prix de mécanique Montyon, huit Mémoires : sur un fusil de guerre; sur un chalumeau à gaz détonnant; sur une lampe à hydro-

(1) Nous rétablissons ces analyses à la demande d'un grand nombre d'abonnés. Nous les avions supprimées en 1830, dans la persuasion que les extraits publiés par les journaux quotidiens de Paris devaient suffire; mais on nous a fait remarquer, d'une part, qu'il est beaucoup de villes à l'étranger où ces journaux ne pénètrent pas; de l'autre, qu'en général on y signale seulement les Mémoires qui peuvent intéresser la grande majorité des lecteurs; troisièmement enfin, que l'abondance des matières politiques oblige souvent les rédacteurs de ces journaux à négliger tout-à-fait les objets scientifiques. Au reste, pour empiéter le moins possible sur l'espace qui doit être consacré à l'insertion des travaux originaux, nous nous contenterons le plus souvent de donner les simples titres des Mémoires présentés à l'Académie.

gène ; sur une lampe hydraulique ; sur une lampe à réservoir transparent et mobile ; sur une pompe universelle ; sur une machine à gaz hydrogène ; sur un bateau à vapeur.

M. Faure dépose, pour le prix relatif aux moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre, un Mémoire sur les poêles russes, considérés comme moyens de chauffer les hôpitaux et les casernes.

L'Académie reçoit, pour le prix qu'elle a proposé sur la circulation et la respiration des animaux vertébrés, un Mémoire et un atlas manuscrits, avec cette épigraphe : *In minimis maxima patientia* ;

Pour le prix de M. Alhumbert, un Mémoire intitulé : *Tractatus de ranarum evolutione, præcipuè respectu musculorum et ossium.*

M. Sérullas lit une Note sur un nouveau moyen d'obtenir l'acide perchlorique ;

M. Geoffroy, un Mémoire sur le vitalisme ;

M. de Humboldt, des Observations sur les chiffres indous, et sur leur valeur de position ;

M. Navier, un Rapport défavorable sur un Mémoire de M. de Laporte, concernant la navigation aérienne ;

M. Deleau, les résultats qu'il a obtenus dans le traitement de plusieurs sourds et muets ;

Et, enfin, M. Magendie, le rapport le plus favorable sur un Mémoire de M. Lugol relatif au traitement des maladies scrophuleuses à l'hôpital Saint-Louis, par le moyen de l'iode.

Séance du lundi 10 *janvier*.

L'inspecteur de la navigation envoie le tableau des crues de la Seine pour 1830.

Le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à désigner sans retard quatre de ses membres pris dans les Sections de physique et de chimie, pour compléter un jury dont la mission sera de prononcer sur le concours qui doit s'ouvrir dans la Faculté de médecine de Paris, le 7 février prochain, afin de remplir la chaire de physique. Un autre concours devant commencer quelques mois après pour une chaire d'histoire naturelle, l'Académie aura aussi à s'occuper de la composition d'une nouvelle Commission de quatre membres, qui, cette fois, seront pris dans les trois Sections d'histoire naturelle. L'Académie procédera à la nomination de ces deux Commissions dans sa prochaine séance.

Le Ministre de l'Intérieur demande à l'Académie de lui présenter un candidat pour la chaire de médecine vacante au Collége de France, par la révocation de M. Récamier. La Section de médecine et de chirurgie est invitée à s'occuper de cette présentation le plus promptement possible.

L'Académie s'occupe de la désignation des Commissions qui doivent prononcer sur les prix à décerner en 1831.

La Commission du grand prix des sciences naturelles sera, comme en 1830, composée de MM. Cuvier, Duméril, Blainville, Serres et Geoffroy Saint-Hilaire.

Les commissaires pour la médaille de Lalande sont MM. Arago, Mathieu, Damoiseau, Bouvard et Lefrançais.

Pour le prix à décerner à celui qui aura découvert les moyens de rendre un art ou un métier moins insa-

lubre, les commissaires sont MM. Darcet, Chevreul, Gay-Lussac, Thenard et Dulong.

Pour le prix de mécanique, les commissaires sont MM. de Prony, Navier, Poisson, Girard et Savart;

Pour le prix de physiologie expérimentale, MM. Serres, Magendie, Cuvier, Flourens et Blainville.

D'après une observation de M. Serres, on arrête que les travaux réservés l'an dernier, de M. Bœhr, sur la génération; de M. Burdach, sur le cerveau; de M. Racthke, sur le développement des organes génitaux, pourront concourir pour le prix de physiologie, quoiqu'on ait oublié de les comprendre dans le tableau imprimé distribué aux membres de l'Académie.

M. Peyré, professeur à Saint-Cyr, annonce qu'il a suivi avec beaucoup de détails toutes les phases de l'aurore boréale du 7 janvier, et qu'il a transmis ses observations à M. Arago. M. le secrétaire, qui a reçu en effet le Mémoire de M. Peyré, communique verbalement ce qu'il y a trouvé de plus intéressant. Il rend compte ensuite, lui-même, du trouble que ce phénomène a apporté dans la marche de l'aiguille aimantée horizontale et dans celle de l'aiguille d'inclinaison.

On lit l'Extrait d'une Lettre de M. Neel de Bréauté à M. Francœur, concernant une nouvelle et brillante comète que cet astronome a découverte le 8 janvier, par 261°.51′ d'ascension droite et 12°.22′ de déclinaison australe.

M. Cordier donne une analyse succincte d'un Mémoire de M. Rozet, ingénieur géographe attaché à l'expédition d'Afrique. Ce Mémoire est relatif à la constitution géologique du petit Atlas.

M. Puissant lit un Mémoire sur l'application du calcul des probabilités aux grandes opérations géodésiques.

M. de Humboldt lit un Mémoire sur quelques phénomènes physiques et géognostiques de l'Asie septentrionale dans le parallèle d'Orembourg.

M. Deleau achève la lecture qu'il avait commencée dans la précédente séance.

Séance du lundi 17 janvier.

M. Magnin de Grandmont rappelle les titres que sa découverte d'un remède pour les brûlures lui donnent au prix de médecine de M. de Montyon. La lettre de M. Magnin est renvoyée à la Commission compétente.

On renvoie également à cette Commission un instrument lithotriteur courbe, à trois branches, de M. Pravas.

Un Mémoire de M. Legallois, sur les conditions de résolubilité des équations par radicaux, est renvoyé à l'examen de MM. Lacroix et Poisson.

M. Arago présente des Lettres de MM. Léonce Buquet et Bréauté, qui ont découvert une comète, le premier le 6, le second le 8 de ce mois.

Le même académicien communique des Lettres de M. Passy, préfet de l'Eure, de M. Hays de Sailly la Bonne, près Béthune, et de M. Auriol de Pézénas, sur l'aurore boréale du 7 janvier.

L'Académie va au scrutin pour l'élection de quatre membres qui seront chargés de juger le concours ouvert à la Faculté de médecine pour la chaire de physique médicale. MM. Gay-Lussac, Chevreul, Dulong et Becquerel obtiennent la majorité des suffrages.

MM. Poinsot et Ampère font un rapport avantageux sur une Note de M. Duhamel, relative à la méthode des tangentes de Roberval.

Un scrutin pour la Commission de neuf membres qui sera chargée d'adjuger le prix fondé par M. de Montyon pour ceux qui auront fait des découvertes utiles à la médecine ou à la chirurgie, donne la majorité à MM. Magendie, Serres, Boyer, Duméril, Portal, Dupuytren, Flourens, Larrey et Savart.

Trois paquets de substances tinctoriales venues des Indes, présentés par M. de La Mare-Picquot, sont renvoyés à l'examen de MM. Darcet, Chevreul et Sérullas.

M. Becquerel lit la première partie d'un Mémoire intitulé : *Considérations théoriques sur les changemens qui s'opèrent dans l'état électrique des corps par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques, et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes.*

Séance du lundi 24 janvier.

M. Dupeyrat, inventeur d'un nouveau système de timbres secs, demande que les commissaires de l'Académie soient priés de faire promptement leur rapport. M. Girard, l'un des membres de la Commission, annonce que la maladie de M. Molard a été l'unique cause du retard dont M. Dupeyrat se plaint. Il se propose de réclamer le Mémoire dans le courant de la semaine.

On lit une Lettre de M. Leymerie, sur le *Cholera morbus*.

Une longue Lettre de M. Marin Darbel, sur le même

sujet, est mise en réserve pour être lue dans une des prochaines séances.

M. Frère de Montizon transmet quelques vues sur une amélioration dont, suivant lui, notre système monétaire serait susceptible. MM. Arago, Girard et Darcet feront un rapport à ce sujet.

On renvoie à l'une des Commissions des prix Montyon une Lettre supplémentaire de M. Faure sur les poêles russes.

L'Académie accepte un paquet cacheté de M. Davat, renfermant diverses vues sur les canaux artériels et veineux.

Elle entend ensuite un rapport verbal de M. Sérullas sur le Traité de chimie de M. Despretz, et une lettre de M. Élie de Beaumont, concernant les montagnes du nord de l'Afrique, à l'occasion d'une communication de M. Rozet.

M. Flourens lit un Mémoire sur les exubérances ou hernies cérébrales, faisant suite au travail qu'il a entrepris sur l'opération du trépan et les lésions cérébrales. Cette lecture donne lieu à une discussion approfondie entre MM. Serres et Flourens.

L'Académie procède au scrutin pour la nomination de la Commission qui aura à prononcer sur le prix de statistique. MM. Coquebert, Girard, Lacroix, Dupin et Héron de Villefosse obtiennent la majorité des suffrages.

M. Civiale lit un Mémoire intitulé : *Compte rendu du traitement des calculeux à l'hôpital Necker, depuis le mois d'août* 1829 *jusqu'au mois de juillet* 1830. MM. Boyer et Larrey sont nommés commissaires.

M. D'Hombres-Firmas adresse un Mémoire sur la

constitution météorologique de 1830, dont MM. Arago et Mathieu rendront compte à l'Académie.

Séance du lundi 31 *janvier.*

M. Emmanuel Rousseau transmet de nouvelles observations sur les propriétés fébrifuges du houx. Elles sont renvoyées à la Commission des prix de médecine Montyon.

M. Bennati adresse, pour le prix de physiologie, un Mémoire sur le mécanisme de la voix humaine dans le chant. Cet ouvrage est renvoyé à la Commission chargée de décerner ce prix.

M. William Bald présente un exemplaire de sa carte du comté de Mayo en Irlande, en 25 feuilles format colombier, et prie l'Académie de s'en faire rendre un compte verbal. M. Lacroix est chargé de ce rapport.

M. P. Murphy adresse des observations desquelles il résulte, suivant lui, qu'il existe de l'analogie entre l'action lunaire sur les marées et la température de l'atmosphère. Ces observations sont renvoyées à l'examen de M. Dulong.

M. Zamboni envoie la description d'un mécanisme par lequel l'électricité galvanique est employée depuis plus de deux ans à faire marcher une pendule.

MM. Ampère et Arago sont chargés de faire un rapport sur ce Mémoire.

MM. Desfontaines et Mirbel rendent un compte favorable du Mémoire de M. Michaux, relatif à l'arbre nommé Zelkoa.

MM. Ampère, Dulong et Becquerel font un rapport sur lequel nous reviendrons, concernant le Mémoire

de M. Persoz, relatif à l'électricité animale et à un galvanomètre propre à constater l'existence de courans instantanés.

M. Arago, au nom d'une Commission, rend le compte le plus favorable d'un Mémoire de M. Morlet, concernant l'équateur magnétique.

M. Brongniart communique le résultat d'observations relatives à la structure géognostique de la Morée et de l'île d'Égine, faites par M. Boblaye, ingénieur géographe.

M. Amussat lit un Mémoire sur quelques faits nouveaux à l'appui de la torsion des artères. MM. Magendie et Boyer, commissaires déjà chargés du premier travail de ce médecin, rendront aussi compte du second.

L'Académie se forme en comité secret. La Section de médecine et chirurgie propose, pour la chaire de médecine vacante au Collége de France, M. Magendie, comme seul candidat.

SUR *le Vanadium, métal nouveau, trouvé dans du fer en barres de Eckersholm, forge qui tire sa mine de Taberg, dans le Smaland.*

PAR Mr N.-G. SEFSTRÖM.

Découverte du nouveau métal.

IL y a déjà plusieurs années que le directeur de mines Rinmann, pour dévouvrir facilement si un fer était cassant à froid, a donné une méthode qui repose sur la circonstance qu'un tel fer, attaqué par l'acide muriatique, donne une poudre noire. Ayant, par occasion,

traité de cette manière un fer qui n'était pas cassant à froid, et enfin du fer d'Eckersholm, je fus très-surpris de reconnaître dans ce dernier la réaction d'un fer cassant à froid, quoique le fer de Taberg passe pour le plus doux et le plus tenace que nous ayons. Je n'eus pas alors le loisir de chercher quelle était la nature de la poudre noire; mais, en avril 1830, je repris mes expériences pour voir si elle contenait du phosphore ou toute autre substance, ce qui n'était pas pour moi sans importance. Je fis dissoudre une quantité notable de fer dans l'acide muriatique, et je remarquai que, pendant la dissolution, quelques parties de fer, principalement celles qui laissaient déposer la poudre noire, se dissolvaient plus rapidement que les autres, de manière qu'il restait des veines creuses au milieu de la barre de fer.

En examinant cette poudre noire, j'y reconnus de la silice, du fer, de l'alumine, de la chaux, du cuivre, du cobalt et un corps qui, sous quelques rapports, ressemblait au chrôme, et, sous d'autres, à l'urane. Je ne pus découvrir dans quel état était ce corps, parce que la petite quantité de poudre noire ne dépassait pas 2 décigrammes, et qu'en outre plus de la moitié était de la silice.

Après plusieurs expériences, je vis que ce n'était pas du chrôme, et les essais comparatifs que je fis me prouvèrent que c'était encore moins de l'urane. J'avais cherché à comparer les plus hauts degrés d'oxidation, mais je dois remarquer que le vanadium s'est trouvé en partie au plus bas degré.

Réaction de l'oxide d'urane.	*Réaction du vanadium.*
Dissolution dans l'acide muriatique.	
Couleur : jaune pur.	Couleur : jaune orangé.
Traitement par l'ammoniaque caustique.	
A précipité en jaune, surtout en chauffant.	N'a pas donné de précipité; et, par un excès d'ammoniaque et en chauffant, la dissolution est devenue incolore.
Traitement par le carbonate d'ammoniaque en excès.	
Il s'est formé un précipité par l'ébullition.	Point de précipité.
Traitement par la lessive du sang.	
Précipité brun.	Précipité vert.
Traitement au chalumeau, avec beaucoup de borax.	
Le verre jaune supportait le souffle sans se colorer, mais non le vert.	Le verre vert pouvait être soufflé sans coloration, mais non pas le jaune.
Traitement avec la soude au feu d'oxidation.	
Ne s'y dissout pas.	S'y dissout facilement.

Ces réactions ont été confirmées plus tard, au mois de mai, dans le laboratoire de M. Berzélius. Le métal a été réduit par la chaleur avec le gaz hydrogène, et on a découvert qu'il possède un moindre degré d'oxidation donnant avec les acides des dissolutions bleu-vert, et qu'il est soluble dans les alcalis aussi-bien que l'oxide le plus élevé. Des recherches plus étendues ne pouvaient être faites alors, à cause d'affaires particulières; d'ailleurs, ma petite provision, qui ne se montait pas à plus de 2 centigrammes, avait déjà été tout employée.

Mes recherches furent reprises en automne, à Fahlun, et continuées dans le laboratoire de M. Berzélius. Le nouveau métal a été retiré d'abord du fer en barres;

mais comme le produit de la dissolution, même de plusieurs livres de fer, était très-peu considérable, je me procurai des scories de forge, d'où je retirai une quantité suffisante du nouveau corps pour pouvoir l'examiner.

Nom du nouveau métal.

Comme le nom est indifférent par lui-même, je l'ai dérivé de Vanadis, surnom de Freya, principale déesse de la mythologie scandinave.

Manière de l'obtenir.

Parmi les méthodes diverses que j'ai tentées pour retirer le vanadium des scories, la suivante a paru la plus directe.

On pulvérise d'abord les scories assez fin pour les tamiser à travers un tamis de crin ordinaire. On ne peut pas les amener, dans leur état naturel, à un plus grand degré de finesse, parce que les grains de fer qui s'y trouvent empêchent la pulvérisation. Pour les enlever, on humecte la poudre tamisée avec de l'eau dans une capsule de porcelaine, et l'on y ajoute de l'acide nitrique fumant, autant qu'il est nécessaire pour oxider les grains de fer, puis on met la masse sur un bain de sable, et on l'agite continuellement jusqu'à ce que l'acide cesse d'agir. Elle est alors presque sèche. On la fait ensuite rougir dans une bassine de fer, et on la réduit en poudre très-fine qu'on lave et qu'on jette sur le filtre.

Pour trois parties de scories lavées, on prend deux parties de salpêtre et une de carbonate de soude; on pulvérise bien le tout, et on le tamise trois fois. Ensuite on met le mélange dans une bassine de fonte garnie de son couvercle, et on le porte pendant quatre heures à une chaleur rouge aussi forte que puisse la supporter la bassine. Au lieu de chauffer dans un vase de fer, il serait plus avantageux, si l'on opérait sur de grandes quantités, de chauffer dans un four à réverbère. Lorsque la

calcination est bien faite, le produit se prend en une masse ferme dont la cassure est compacte et homogène.

La masse est ensuite réduite en poudre très-fine; on la fait bouillir plusieurs fois avec de l'eau, et pour le mieux dans un vase d'argent. On sature le liquide filtré aussi exactement que possible par l'acide nitrique, dont on a chassé l'acide nitreux par l'ébullition; parce que cet acide s'oxide aux dépens de l'acide vanadique et le réduirait en oxide qui se précipiterait. Ce qui d'ailleurs se précipite n'est en grande partie que de l'acide silicique; on le sépare par la filtration; s'il se précipitait aussi de l'acide vanadique, ce que l'on reconnaîtrait à la couleur de brique du précipité sur le filtre, on l'arroserait à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque caustique et ensuite avec de l'eau bouillante.

La liqueur filtrée étant neutralisée, on en précipite l'acide vanadique par l'acétate ou le nitrate de plomb; on met le précipité sur un filtre et on le lave. Après l'avoir privé d'eau par la pression, on l'arrose d'acide hydrochlorique concentré et on l'agite de temps en temps. Alors on ajoute de l'alcool, et on tient le mélange pendant quelques heures à une température voisine de celle de l'eau bouillante. La solution bleue de chlorure de vanadium, d'acide phosphorique, d'alumine et de zircone est évaporée dans une cornue; le résidu est dissous dans l'eau, et traité par l'acide nitrique pour convertir l'oxide de vanadium en acide, que l'on sature par le carbonate de potasse, et que l'on chauffe dans un creuset de platine jusqu'à ce que la masse soit complètement fondue. Après cela on la dissout dans le moins d'eau possible, et l'on met un morceau de sel ammoniac dans la dissolution. Pendant que ce dernier se dissout, il se forme du vanadate d'ammoniaque qui se précipite. On jette ce sel sur un filtre, on le lave, pour séparer l'acide phosphorique, avec une dissolution de sel ammoniac, puis on reprend ce dernier sel par l'esprit de vin.

Le vanadate d'ammoniaque obtenu donne, quand on le chauffe à l'air libre, de l'acide vanadique, et lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère de gaz acide carbonique,

de l'oxide de vanadium, et tous deux aussi purs qu'on puisse les obtenir jusqu'à présent.

M. Berzélius a eu la bonté, tant pour l'avantage de la science que pour me rendre à mes devoirs, de faire de plus amples recherches sur cet objet. Néanmoins on peut encore dire ici que le chrôme, le molybdène et le wolfram sont des corps avec lesquels on pourrait confondre le vanadium.

C'est avec le chrôme qu'il a le plus d'analogie. Tous deux colorent en vert de même nuance les flux au chalumeau; tous deux donnent des acides rouges dont les sels ont une couleur jaune, et dont les dissolutions mêlées avec des acides deviennent d'un rouge foncé.

Mais ils diffèrent essentiellement l'un de l'autre en ce que la liqueur contenant l'acide chromique conserve sa couleur rouge quand on l'évapore, tandis que celle de l'acide vanadique, ou se décolore par la chaleur, ou laisse déposer l'acide vanadique sous forme d'une matière pulvérulente d'un rouge foncé.

L'oxide de chrôme est vert, insoluble dans les alcalis, devient, lorsqu'on le chauffe, d'un vert presque noir, ne s'oxide point, ne se dissout pas dans l'eau et à peine dans les acides.

Le vanadium donne aussi un oxide vert, mais qui est soluble dans l'eau et les alcalis; la chaleur le suroxide et le fond, et la masse fondue est soluble dans l'eau.

L'acide chromique perd son oxigène par la chaleur, et se change en oxide. L'acide vanadique commence par se fondre en un liquide de couleur rouge-orange foncé, qui, à une température plus élevée, perd une partie de son oxigène.

Le vanadium n'a pour toute ressemblance avec le molybdène que la couleur bleue de certaines combinaisons. Ces combinaisons se distinguent aisément des composés bleus du molybdène, en ce que les derniers, traités par petites portions par la potasse, perdent leur couleur et laissent précipiter de l'hydrate rouge d'oxide de molybdène, tandis que la liqueur devient incolore. Au contraire, les alcalis précipitent des sels bleus de vana-

dium, un oxide gris clair, et la liqueur qui surnage, si l'alcali est en excès, est brune ou verte d'après le degré d'oxidation.

L'analogie avec le wolfram est encore moindre. Les combinaisons bleues de ce métal n'ont aucune stabilité; son oxide ne se combine pas aux acides; son acide est jaune pâle, et les sels qu'il forme avec les bases alcalines sont incolores.

Stockholm, 6 janvier 1831.

SUPPLÉMENT.

Comme on ne connaît encore aucun minéral qui contienne essentiellement le vanadium, il ne sera pas sans intérêt de prévenir que M. Wöhler a trouvé déjà ce métal dans le plomb brun de Zimapan dans le Mexique, que M. de Humboldt a rapporté le premier en Europe. C'est dans ce même minéral que Del Rio croyait avoir découvert un métal nouveau qu'il avait appelé *erythronium*. On sait que l'existence de ce métal fut révoquée en doute par Collet-Descostils (Ann. de Chim., t. LIII, p. 260) et par Del Rio lui-même, quelques années après (Gilb. Ann. Bd. 71, s. 7). M. Sefström a donc rendu un service d'autant plus grand à la science, qu'il a découvert son métal, à travers beaucoup de difficultés, dans un produit minéral d'origine européenne, et qu'il est le premier qui ait mis son existence hors de tout doute.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	753,55	+ 5,0	88	754,25	+ 3,7	85	754,87	+ 4,2	82	757,07	− 0,6	88	+ 4,2	− 0,6	Nuages.	O.
2	757,78	+ 0,0	88	756,65	+ 2,0	90	756,50	+ 2,3	85	756,40	+ 3,0	88	+ 3,0	− 0,5	Couvert.	E.
3	756,55	+ 3,5	88	756,30	+ 4,7	85	755,90	+ 4,7	83	755,70	+ 1,6	88	+ 4,7	+ 1,2	Couvert.	E. S. E.
4	756,00	− 0,5	88	755,50	+ 3,2	84	755,23	+ 5,3	84	754,25	+ 2,3	89	+ 5,3	− 1,8	Nuages.	E.
5	753,92	+ 1,5	86	753,92	+ 4,2	85	753,75	+ 5,2	86	754,33	+ 5,2	89	+ 5,2	+ 0,5	Nuageux.	S. E.
6	759,75	+ 1,5	78	760,40	+ 2,7	78	761,52	+ 3,5	72	764,40	+ 1,0	70	+ 3,5	+ 0,7	Nuageux.	N. O.
7	769,90	− 1,5	75	770,36	− 0,5	70	770,87	− 0,5	55	771,60	− 3,3	64	− 0,5	− 3,3	Nuageux.	N.
8	772,40	− 4,7	70	771,70	− 1,7	64	771,05	− 0,7	60	770,08	− 1,0	56	− 0,7	− 5,7	Serein.	N. E.
9	764,67	− 1,7	74	763,47	+ 2,2	70	761,82	+ 1,1	85	758,12	+ 1,5	85	+ 2,2	− 2,2	Voilé.	O.
10	752,50	+ 2,3	88	751,97	+ 3,5	88	751,00	+ 4,0	86	752,10	+ 2,5	88	+ 4,0	+ 1,8	Pluie fine.	N. O.
11	754,80	+ 1,7	82	755,40	+ 1,7	69	755,44	+ 0,5	68	757,56	− 1,0	74	+ 2,0	− 1,0	Couvert.	N. E.
12	758,32	− 3,0	76	758,10	− 0,5	70	757,74	+ 1,5	63	758,53	+ 0,5	86	+ 1,5	− 4,0	Beau.	N. E.
13	760,00	+ 1,2	88	760,30	+ 2,7	88	760,33	+ 3,7	86	761,20	+ 2,2	88	+ 3,7	+ 0,4	Couvert.	N. E.
14	761,40	+ 1,8	80	761,40	+ 1,5	81	760,66	+ 1,5	83	760,10	− 0,8	84	+ 2,0	− 0,8	Couvert.	E.
15	757,86	− 1,5	85	757,10	+ 0,2	80	756,10	+ 1,0	76	754,88	− 2,5	84	+ 1,0	− 2,5	Eclaircies.	S. E.
16	754,60	− 1,8	85	754,24	+ 1,9	83	753,38	+ 2,5	84	752,54	+ 2,3	88	+ 2,5	− 3,8	Quelq. pet. éclaire.	S. E.
17	749,90	+ 4,0	84	749,22	+ 6,7	82	747,92	+ 8,7	76	747,78	+ 4,5	86	+ 8,7	+ 3,2	Nuageux.	S. E.
18	748,75	+ 4,0	88	748,65	+ 8,0	85	748,64	+ 8,0	84	750,12	+ 5,8	88	+ 8,6	+ 2,5	Couvert.	S. E.
19	751,30	+ 4,5	88	751,05	+ 6,7	85	749,45	+ 6,7	86	747,58	+ 6,7	86	+ 6,7	+ 4,0	Couvert.	S. E.
20	742,86	+ 6,8	85	741,12	+ 7,8	85	739,82	+ 8,8	85	737,90	+ 6,8	86	+ 8,8	+ 6,2	Couvert.	S.
21	737,95	+ 8,5	88	737,87	+ 10,2	86	737,87	+ 11,2	85	739,34	+ 9,4	88	+ 11,2	+ 8,4	Eclaircies.	S. E.
22	740,40	+ 8,3	88	740,45	+ 9,5	88	740,30	+ 11,5	85	741,02	+ 9,5	88	+ 11,5	+ 8,0	Couvert.	S.
23	741,20	+ 8,5	88	740,83	+ 10,0	85	740,02	+ 10,2	85	740,50	+ 7,5	87	+ 10,2	+ 7,5	Quelq. pet. éclaire.	S.
24	740,36	+ 7,3	86	740,86	+ 5,4	90	741,26	+ 3,5	90	744,10	+ 1,3	88	+ 7,3	+ 1,0	Pluie.	O.
25	750,40	+ 1,0	70	751,80	+ 2,0	60	753,00	+ 2,7	56	756,07	+ 0,7	74	+ 2,7	+ 0,0	Nuageux.	N. O.
26	758,96	− 1,3	76	758,95	+ 1,3	62	758,90	+ 1,0	60	760,44	+ 1,0	85	+ 2,2	− 1,8	Eclaircies.	N. O.
27	761,16	− 1,5	85	759,30	+ 2,1	74	754,73	+ 1,5	70	745,56	− 0,2	87	+ 2,1	− 4,0	Très-vaporeux.	O. S. O.
28	746,35	+ 2,0	85	748,26	+ 2,5	59	748,80	+ 2,5	56	749,43	− 1,3	81	+ 2,5	− 1,3	Nuages.	N. fort.
29	7[illegible],72	− 0,2	60	754,16	+ 0,0	58	754,52	− 1,2	56	754,35	− 2,5	58	+ 0,0	− 2,5	Neige.	N. O.
30	7[illegible],16	− 3,8	58	754,95	− 1,1	50	754,16	− 0,4	47	755,06	− 5,3	55	− 0,4	− 5,3	Couvert.	S. S. E.
31	[illegible]	− 8,0	75	754,10	− 5,1	60	752,88	− 4,0	56	749,30	− 9,4	65	− 4,0	− 10,2	Nuageux.	S. E.
	[illegible]	+ [illegible]	82	759,45	+ 2,5	80	759,25	+ 2,9	78	759,40	+ 1,2	81	+ 3,1	+ 1,0	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
	[illegible]	+ 1,8	84	753,66	+ 3,7	81	752,95	+ 4,3	79	752,82	+ 2,4	85	+ 4,5	+ 0,4	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 2,45°
	[illegible]	+ [illegible]	78	749,23	+ 3,3	70	748,77	+ 3,5	68	748,65	+ 1,0	78	+ 4,0	+ 0,0	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 1,72°
	[illegible]	[illegible]	83	753,96	+ 3,2	77	753,37	+ 3,6	75	753,46	+ 1,5	81	+ 3,9	+ 0,4	Moyennes du mois,	+ 2,2.

Composition *de l'acide tartrique et de l'acide racémique (traubensäure)* (1)*; poids atomique de l'oxide de plomb, et remarques générales sur les corps qui ont la même composition, et possèdent des propriétés différentes.*

Par Mr J. J. Berzelius.

La composition de l'acide tartrique a été donnée par Prout autrement que par moi. J'y avais trouvé 5 atomes d'oxigène, 4 de carbone et 5 d'hydrogène; tandis que l'analyse de Prout ne donne que 4 atomes de chacun des deux derniers élémens. Quoique ce résultat puisse être une conséquence de la supposition faite par Prout, que deux volumes d'hydrogène font un atome, et qu'il ne serait pas rationnel d'admettre deux atomes et demi dans l'acide; cependant l'exactitude de ce chimiste est trop bien connue pour que je n'aie pas regardé mon résultat comme fautif, d'autant plus qu'il remonte à mes premiers essais sur l'analyse organique dans lesquels je n'ai probablement pas mis assez de soins à me prémunir contre l'eau hygroscopique. Ce sont ces motifs qui m'ont déterminé à recommencer l'analyse de l'acide tartrique.

En publiant mes recherches, j'ai décrit minutieusement les procédés que j'avais employés, et j'ai donné exactement les poids d'après lesquels les résultats avaient été calculés. Dans ces derniers temps, on a commencé à négliger beaucoup trop ce point si important pour la

(1) M. Gay-Lussac a donné, en 1828, le nom d'*acide racémique* à l'acide dont il est ici question.

description d'une recherche quelconque, et à ne donner, après un court exposé de la méthode, que les résultats scientifiques. Cela abrège, il est vrai, la longueur des mémoires, et mène plus promptement aux résultats tout lecteur qui n'a pas dessein de les vérifier de plus près. Mais celui qui désire lever ses doutes, se voit privé de tout moyen, et il ne lui reste pour ressource que de répéter les expériences, et souvent il n'en a ni le temps ni l'occasion. Une description détaillée des préparations, des précautions qu'on a employées et des résultats obtenus immédiatement, a pour but de placer le lecteur, autant que possible, en présence de l'opérateur, et de le mettre à même de juger son travail.

Tartrate de plomb et son analyse.

On a dissous de l'acide tartrique dans l'eau, et on y a versé goutte à goutte une dissolution d'acétate de plomb jusqu'à ce que le précipité, qui d'abord disparaissait, ait commencé à persister : le tartrate de plomb qui s'est déposé a été laissé en digestion avec le liquide pendant douze heures ; après ce temps, il s'était cristallisé une certaine quantité de tartrate sur les parois du verre. On a séparé ainsi de l'acide tartrique l'acide sulfurique qu'il pouvait contenir, en sorte qu'en filtrant une portion du liquide, et la mêlant avec l'acide nitrique, elle n'a pas montré le plus léger nuage par l'acétate de baryte. Le liquide filtré a été précipité par l'acétate de plomb, en y laissant cependant de l'acide tartrique ; le précipité a été lavé et desséché, d'abord à l'air sec, à la température ordinaire, puis à celle de 100°, à laquelle il ne perdit cependant qu'une trace d'humidité. A 120°

son poids ne changea plus. Ces particularités prouvent que le tartrate de plomb ne contient pas d'eau combinée chimiquement.

J'ai disposé l'analyse de la manière suivante. Le sel a été desséché à 100° dans un courant d'air qui passait par un long tube rempli de chlorure de calcium fondu et grossièrement pulvérisé, ensuite on l'a laissé revenir dans le même courant à la température de l'air; après quoi, on l'a pesé dans un verre de montre dont on avait fait la tare. On l'a chauffé dans ce verre sur la flamme d'une lampe à esprit de vin, mais jusqu'au point seulement où le sel a commencé à prendre feu par les bords; alors on a diminué la chaleur afin que la combustion se propageât lentement. Sans cette précaution, la chaleur augmente si rapidement par la combustion du sel, que la masse devient d'un rouge vif, et qu'il se volatilise un peu de plomb. La combustion finie, on a chauffé la masse jusqu'à ce qu'elle commençât à rougir, de peur qu'il ne restât du charbon qui n'aurait pas été brûlé; ensuite on a laissé refroidir, et on a pesé. Le résidu de la combustion est un mélange de plomb ou de son suboxide avec de l'oxide de plomb. Si l'on verse sur la masse de l'acide acétique délayé, l'oxide de plomb se dissout, et, en ajoutant ensuite plus d'acide, le suboxide, qui était sous forme de poudre, s'agglomère en une masse cohérente de plomb réduit; on l'a lavée avec de l'eau, desséchée au bain-marie et pesée. Pour 100 parties de plomb réduit, on a ajouté au résidu 7,725 parties pour l'oxigène éliminé.

Le tableau suivant donne les résultats de quatre analyses; le dernier nombre est la moyenne :

Quantités brûlées.	Résidu.	Plomb métallique.	Oxigène ajouté.	Résidu total.	Composition pour 100 p. Oxide de plomb.	Acide tartrique.
2 gramm.	1,2120	0,5500	0,042488	1,25449	62,7245	37,2755
2 ——	1,2025	0,6710	0,051835	1,25434	62,7170	37,2830
2 ——	1,1945	0,7860	0,060720	1,25522	62,7610	37,2390
2,8873	1,7390	0,9465	0,073120	1,81212	62,7618	37,2382
8,8873	......	....	....	5,57617	62,7431	37,2569

Comme le poids atomique de l'oxide de plomb est de 1394,5, celui de l'acide tartrique se déduit de la proportion :

$$62{,}7431 : 37{,}2569 :: 1394{,}5 : 828{,}05.$$

D'après mon analyse de l'acide tartrique, son poids atomique devait être 836,949; d'après celle de Prout, au contraire, 830,709. Le dernier nombre s'accorde mieux avec l'analyse du tartrate de plomb. Une nouvelle preuve de son exactitude n'aurait pas été nécessaire, si l'analyse de l'acide racémique, à cause de son rapport avec l'acide tartrique, ne m'eût engagé à faire de nouvelles recherches.

Analyse de l'acide tartrique. Le procédé d'analyse a été le suivant : un gramme de tartrate de plomb anhydre a été mêlé avec 20 grammes d'oxide de cuivre bien pulvérisé et qu'on avait fait rougir avant de l'employer. On a mis dans un tube de verre fermé à la lampe par une de ses extrémités un mélange de $0^g,5$ de chlorate de potasse fondu et pulvérisé, et de 1 gramme d'oxide de cuivre, puis, par-dessus, le mélange d'oxide de cuivre et du sel de

plomb, et enfin une couche d'un pouce et demi d'épaisseur d'oxide de cuivre. On a introduit dans toute la longueur du tube un fil de cuivre qu'on avait fait chauffer peu de temps auparavant, de sorte qu'il dépassait de 1 ligne ½ la masse de l'oxide de cuivre. Alors on a étiré le tube et on l'a disposé comme il a été dit dans des descriptions antérieures. L'eau hygrométrique a été expulsée d'après la méthode de Gay-Lussac, en plaçant le tube dans toute sa longueur dans un cylindre de fer-blanc dans lequel de l'eau était entretenue bouillante; on a mis le tube en communication avec la machine pneumatique au moyen d'un tube de caoutchouc, et après y avoir fait le vide, on y a laissé rentrer de nouvel air qui passait à travers un tube rempli de chlorure de calcium fondu et grossièrement pulvérisé. On a répété jusqu'à quinze fois cette opération. En introduisant le fil de cuivre dans la masse, on a eu pour but d'empêcher que, pendant l'exhaustion de l'air, la masse ne soit soulevée et projetée dans le tube, parce qu'il rompt l'adhérence de la masse et ouvre un passage à l'air. Le chlorate de potasse qu'on a mis dans le tube sert, comme on sait, à faire sortir de l'appareil les dernières traces d'acide carbonique au moyen de l'oxigène qu'il fournit.

La combustion, qui, au reste, a été conduite avec les précautions ordinaires, a donné $0^{g},101$ d'eau, et $0^{g},4975$ d'acide carbonique. Si l'on calcule par la formule $H^4 C^4 O^5$ la quantité des deux matières que l'on devrait obtenir, on trouve pour l'eau 0,10109, et pour l'acide carbonique 0,49692. La correspondance est parfaite. L'acide tartrique se compose donc pour 100 parties de :

Hydrogène.....	3,0045 ;
Carbone.......	36,8060 ;
Oxigène.......	60,1895.
	100,0000.

Son poids atomique est par conséquent 830,709. La différence 2,654 entre ce poids atomique et celui qui a été déduit de l'analyse du tartrate de plomb, qui est 828,05, n'est pas, il est vrai, importante. Cependant, comme elle pourrait être interprétée en faveur de l'hypothèse que les poids atomiques des corps sont précisément des multiples du double poids atomique de l'hydrogène, il m'a paru qu'une expérience qui aurait pour but de donner quelque jour sur ce sujet, ne serait pas inutile; surtout si l'on considère que, d'après cette hypothèse, le poids atomique de l'acide tartrique n'est que 825 ou 65 fois celui de l'hydrogène. Mais ce genre de calcul appliqué au tartrate de plomb, comporte que si le poids atomique de l'oxide de plomb est fautif, celui de l'atome de l'acide tartrique qu'on en a déduit l'est aussi, c'est-à-dire trop léger, si celui de l'oxide de plomb est trop léger, et réciproquement. Cela m'a déterminé à entreprendre, pour la troisième fois, une série de recherches pour l'examen du poids atomique de l'oxide de plomb.

Nouvelles recherches sur le poids atomique du plomb et de son oxide. La réduction d'un oxide métallique par le gaz hydrogène paraît être une expérience si simple pour la détermination du poids atomique d'un métal, qu'on pourrait bien croire que les résultats obtenus seraient suffisans pour décider la question de savoir si le

poids atomique du métal est un multiple de l'hydrogène; mais plus on veut approcher d'une exactitude extrême, plus on a de peine à surmonter les moindres difficultés qui empêchent d'y atteindre. Déjà la circonstance que, parmi les corps à analyser, il n'y en a que peu qui soient entièrement dégagés de tout mélange ou de principes combinés qu'il faudrait en éliminer, n'est pas souvent moins embarrassante qu'une analyse exacte même.

J'avais pensé que le nitrate de plomb cristallisé, qui a été chauffé dans un creuset de platine jusqu'à complète décomposition, devait donner un oxide de plomb entièrement pur; mais lorsque cet oxide eut été réduit par le gaz hydrogène, et que le plomb eut été dissous dans l'acide nitrique, il resta des écailles de couleur de plomb qui paraissaient être du platine métallique. Il est vrai que leur quantité était très-minime; mais si dans le résultat on veut compter sur l'exactitude du dernier chiffre, il faut éviter le plus léger mélange de toute matière avec le plomb. L'or et l'argent, employés aussi en creusets, sont oxidés et se combinent à l'oxide de plomb, même lorsqu'on introduit le sel par petites portions dans les creusets préalablement rougis, et l'oxide de plomb obtenu de cette manière est plus intimement combiné au métal étranger que lorsqu'on emploie un creuset de platine. Cela m'a engagé à employer du carbonate de plomb précipité soit de l'acétate, soit du nitrate de plomb, par le carbonate de soude; et pour empêcher tout mélange de ce sel avec le précipité, on a eu soin de laisser un excès d'acétate ou de nitrate. Néanmoins, malgré le parfait lavage du précipité, le poids atomique, obtenu par la réduction, flottait, dans les deux cas, de 1303,5 à

1306; et quand on eut arrosé le plomb avec de l'eau pure, il s'y trouva du carbonate de soude. Le carbonate d'ammoniaque employé comme précipitant n'aurait pas, à la vérité, cet inconvénient; mais, d'une part, il est difficile, si l'on ne prend point un soin particulier, de l'obtenir exempt de toute trace d'hydrochlorate et de sulfate d'ammoniaque, et, de l'autre, il est à craindre que, pendant la calcination de l'oxide, l'hydrogène de l'ammoniaque ne produise un peu de suboxide qui, quoique n'étant pas visible, changerait le résultat d'une manière sensible.

J'ai réussi, je crois, par le moyen suivant, à obtenir un oxide de plomb parfaitement pur. Du nitrate de plomb a été chauffé dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne restât que de l'oxide de plomb; on l'a pulvérisé, et fait digérer pendant quelques heures avec deux fois son poids de nitrate de plomb neutre et de l'eau, puis on a décanté le liquide. L'oxide de plomb, qui avait été changé en nitrate bibasique de plomb, a été dissous dans l'eau bouillante; la dissolution, filtrée à chaud et abandonnée au refroidissement, a laissé déposer des cristaux déliés écailleux. On les a recueillis, lavés et comprimés pour en former une masse cohérente qu'on a desséchée. L'eau-mère de ces cristaux contient un sel encore plus basique qui a été précipité en le mêlant avec une dissolution du sel neutre. Le nouveau précipité, qui était pulvérulent, a été jeté sur un filtre, et après qu'il a été égoutté et qu'il était encore humide, on en a couvert intérieurement un creuset de platine d'une couche d'une demi-ligne d'épaisseur. Cet enduit, après avoir été desséché, adhérait fortement au creuset.

Comme ce sel basique ne fond pas à la température nécessaire pour sa décomposition complète, il se forme de cette manière un creuset d'oxide de plomb qui, à la vérité, contient du platine à la surface qui a été en contact avec ce métal, mais rien ne s'en communique à l'intérieur. On a placé le sel basique dans un creuset ainsi doublé en morceaux séparés, afin qu'après sa décomposition il pût être retiré sans mélange avec l'oxide de l'enduit. Pour opérer la calcination du sel, on a mis le creuset dans un autre plus grand, et celui-ci, placé au milieu des charbons, a été porté au rouge, température à laquelle ne fond pas l'oxide de plomb. On voit très-bien si le sel de plomb est entièrement décomposé, car il se change d'abord en minium, qui à la chaleur rouge paraît presque noir, et on peut en distinguer facilement la plus petite partie. Dès qu'il a disparu, on entretient la chaleur encore pendant une bonne demi-heure, et alors on retire le creuset. L'oxide qu'on a obtenu par ce procédé était d'un beau jaune citron, et n'adhérait aucunement à l'enduit du creuset. Il possédait encore l'éclat des écailles cristallines décomposées. Il s'est dissous dans l'acide acétique faible, sans rien perdre de sa couleur, ni laisser de résidu; ce qui prouve qu'il ne contenait pas de minium. La dissolution n'a pas été troublée par le nitrate d'argent.

Lorsqu'on eut dissous l'oxide dans l'acide nitrique, précipité par l'acide sulfurique, filtré le liquide acide, évaporé et dégagé l'acide sulfurique en excès, le sulfate de plomb qui restait ne céda à l'eau aucune trace de sel de cuivre, et celle-ci ne fut ni colorée ni troublée par l'ammoniaque caustique. Le plomb réduit de l'oxide par

l'hydrogène s'est dissous sans aucun résidu dans l'acide nitrique. L'oxide était donc pur.

L'oxide en morceaux et non pas en poudre a été introduit et pesé dans une boule de verre soufflée sur un tube de baromètre. Pour chasser toute l'humidité, on a chauffé la boule sur la lampe à esprit de vin, jusqu'à ce que l'oxide eût pris une couleur foncée rouge-orange ; on y a fait alors passer un courant d'air sec, jusques après refroidissement. L'oxide avait alors repris sa couleur jaune-citron primitive, ce qui prouve qu'il ne s'était point du tout formé de minium ; d'ailleurs la température n'avait pas été assez élevée pour cela. L'oxide préparé de cette manière est extrêmement peu hygrométrique, tellement que 13 ou 14 grammes contiennent au plus de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 milligrammes d'humidité.

Le gaz hydrogène a été développé au moyen du zinc distillé et de l'acide sulfurique ; d'abord on l'a fait passer à travers une dissolution d'oxide de plomb, dans de la potasse caustique, et ensuite dans un tube qui contenait de l'hydrate de potasse grossièrement pulvérisé. Au commencement de l'opération, et jusqu'à ce que les deux tiers à peu près fussent réduits, la température n'a pas été assez élevée pour que la boule rougît au fond. Si cette précaution était oubliée, une portion de l'oxide de plomb s'attacherait au verre et ne serait pas réduite. C'est pour ce motif qu'on a mis l'oxide en morceaux, qui ne sont en contact avec le verre qu'en un petit nombre de points, et offrent entre eux une circulation libre au gaz hydrogène.

Le premier effet du gaz hydrogène est de changer l'oxide

en sous-oxide, ce qui rend les morceaux d'un gris foncé; du reste, leur forme et leur volume ne changent pas, quoique la température soit plus élevée que celle qui serait nécessaire pour leur fusion, si ces morceaux de couleur grise étaient du plomb métallique. Aussitôt que la boule commence à rougir au fond, on voit se former de petites gouttes de plomb; les morceaux se changent ensuite peu à peu en plomb liquide. Dans les analyses qui ont été faites de l'oxide de plomb, on n'a opéré que deux fois sur l'oxide d'une même préparation, pour ne pas introduire dans les analyses une erreur constante due à la préparation de l'oxide; ce qui pourrait arriver facilement si l'on employait le même oxide pour toutes les analyses.

Nomb.	Oxide de plomb en gram.	Plomb.	Oxigène.	Poids atomique du plomb.	Plomb, pour cent.	Oxigène, pour cent.
1	6,6155	6,1410	0,4745	1294,202	92,8275	7,1725
2	8,0450	7,4675	0,5775	1293,174	92,8222	7,1778
3	13,1465	12,2045	0,9420	1295,695	92,8346	7,1654
4	14,1830	13,1650	1,0180	1293,222	92,8224	7,1776
5	14,4870	13,4480	1,0390	1294,315	92,8201	7,1779
6	14,6260	13,5775	1,0485	1294,946	92,8314	7,1686
			Moyenne.	1294,2 9	92,8277	7,1723

Ces résultats, qui ne sont pas compris absolument entre 1293 et 1296, semblent prouver que le poids atomique se trouve entre ces deux nombres. La moyenne de ces nouvelles expériences s'écarte si peu de celle que m'ont donnée mes expériences antérieures, qui est

1294,489, que je ne regarde pas comme nécessaire de changer ce dernier nombre.

Si le poids de l'atome d'hydrogène pèse 12,5, le poids atomique du plomb, pour être un multiple de ce nombre, devrait être 1287,5 ou exactement 1300; et si un de ces nombres était le véritable, mes résultats, ce me semble, auraient dû osciller autour, au lieu d'osciller, comme on l'a vu, entre les deux cités plus haut.

Admettons néanmoins que l'atome de plomb soit 1300, comme le prendraient ceux qui admettent que tous les poids atomiques sont des multiples du double atome de l'hydrogène; ces mêmes savans prennent aussi pour poids atomique du charbon le nombre 75, ce qui porterait l'atome de l'acide tartrique à 825. Le poids de l'atome du tartrate de plomb serait 2225. D'après les recherches rapportées précédemment, il est de 2225,207, nombre qui s'approche de très-près du précédent; mais c'est parce que l'atome du charbon compense ce qui manque à celui du plomb. L'analyse du tartrate de plomb doit donc naturellement décider lequel de ces deux points de vue est le plus vraisemblable, car le tartrate de plomb contient :

	D'après mon poids atomique.	D'après le poids atomique, multiple de celui de l'hydrogène.
Oxide de plomb,	62,668	62,913
Acide tartrique,	37,338	37,087

Le résultat moyen des analyses diffère, pour la quantité d'oxide de plomb, des deux nombres du tableau;

mais, du premier, de 0,00075 seulement, tandis qu'il diffère du dernier d'une quantité deux fois et demie plus grande, savoir, de 0,0017; de telle sorte que la différence tombe sur un chiffre qui doit être constant dans une analyse un peu exacte, c'est-à-dire sur celui qui représente les millièmes de la quantité analysée. Ainsi, il est très-vraisemblable, je dirais même démontré, que le poids atomique de l'oxide de plomb est plus petit que 1400, et que celui de l'acide tartrique est plus grand que 825. Il n'est pas facile de déterminer quelle est la cause de la différence de la composition du tartrate de plomb calculée d'après mon nombre atomique, quoiqu'elle porte sur un chiffre sur lequel ordinairement les fautes d'observation ont de l'influence. Comme aucun poids atomique n'est absolument exact, cette différence peut provenir d'une erreur dans tous. Si, d'après l'analyse du tartrate de plomb et l'atome de l'acide tartrique qu'on en déduit, on calcule celui du plomb, on trouve qu'il est égal à 1298,97.

En réfléchissant sur la circonstance qui dans le procédé d'analyse aurait abaissé constamment le poids de l'atome du plomb d'une quantité si petite, il me vint dans la pensée que l'oxide de plomb, préparé comme je l'ai dit, avait pu, conformément à la propriété des corps poreux, retenir beaucoup d'air condensé dans les interstices laissés par l'acide nitrique, puisqu'il n'aurait fallu que deux fois le volume de l'oxide pour produire un tel changement dans le résultat.

Je plaçai donc 5 grammes de cet oxide au fond d'un tube gradué; je remplis celui-ci de mercure, et je le renversai dans la cuve à mercure; puis j'y introduisis

4 centimètres cubes d'eau. L'oxide, en s'y précipitant, ne porta pas tout-à-fait le volume de l'eau à 4,6 cent. cub. L'espace occupé auparavant par l'oxide de plomb fut diminué de 0,6 cent. cub. Le reste était occupé par l'air retenu par l'oxide. Lorsqu'on eut porté dans le tube de l'acide acétique affaibli pour dissoudre l'oxide de plomb, il se manifesta un développement très-faible, mais continu, de petites bulles dont le volume s'éleva finalement à 1,1 cent. c., ou environ au double du volume de l'oxide de plomb. Mais comme la capacité du liquide pour retenir l'air en dissolution peut avoir été changée par la formation de l'acétate de plomb, on ne peut donner à ce résultat une grande importance.

Voulant néanmoins le contrôler, je disposai un appareil comme celui qu'on emploie ordinairement pour la réduction de l'oxide de plomb par le gaz hydrogène, de manière que l'on pût y faire le vide et peser l'oxide après.

L'appareil, en y faisant le vide, perdit $0^g,043$, qu'il reprit de nouveau par la rentrée de l'air. Lorsqu'on y eut introduit $20^g,46$ d'oxide de plomb, et qu'on y eut fait de nouveau le vide, il perdit seulement 0,040. Les 3 milligrammes que l'appareil pesa de plus sont exactement le poids que l'oxide de plomb doit peser de plus dans le vide que dans l'air, en admettant 9,28 pour la pesanteur spécifique de l'oxide de plomb. Il est donc clair, par cette expérience, que l'oxide de plomb n'a pas condensé dans ses pores une quantité d'air appréciable ; car la boule aurait perdu en poids $0^g,043$, si l'oxide de plomb avait condensé un volume d'air égal au sien, et $0^g,046$, s'il en eût condensé un volume double.

Pour acquérir une nouvelle preuve, on a fondu dans un creuset de platine une portion de l'oxide ainsi éprouvé ; et on l'a réduit par le gaz hydrogène. Le résultat de cette expérience est rapporté sous le n° 5 dans le tableau précédent. Le plomb réduit contenait du platine, car il a laissé, en le dissolvant dans l'acide nitrique très-étendu, $0^{g},0045$ de platine. Après que la dissolution acide eut été saturée par le plomb, il ne se précipita plus de platine, ce qui prouve que l'acide nitrique n'en avait pas dissous. Si le platine existait dans l'oxide de plomb à l'état d'oxidule, le résultat rapporté dans le tableau n'en serait pas altéré ; mais s'il y était à l'état d'oxide, le poids atomique deviendrait 1294,79, et ne serait par conséquent plus fort que d'une très-petite quantité. La cause de cette différence ne semble donc pas reposer dans le poids atomique du plomb.

Si l'on admet que le poids de l'atome de l'oxide de plomb soit 1387,50, ce que l'expérience paraît contredire formellement, et que celui de l'acide tartrique soit de 825, on aura pour la composition du tartrate de plomb 62,712 d'oxide de plomb et 37,288 d'acide tartrique, ce qui s'accorde davantage avec le résultat de l'analyse.

Toutes les analyses qu'on a faites sur le poids de l'atome du charbon l'ont donné plus grand que 75. Quand j'ai voulu employer le nombre 75,33 que j'avais obtenu par mes premières expériences, et l'appliquer à l'analyse que j'ai publiée des matières organiques, il s'est toujours trouvé une perte dans le résultat. Mais en me servant au contraire du poids atomique 76,426, déterminé par Dulong et moi, les quantités d'acide carbo-

nique se sont toujours très-exactement accordées avec la proportion calculée. Il paraît résulter de là que le poids de l'atome de l'acide tartrique est plus grand que 825, et surtout par le motif que le poids de l'atome de charbon a été pris trop petit.

Si, d'après les expériences connues jusqu'ici, on voulait regarder l'hypothèse sur les multiples de l'hydrogène comme réfutée, ce serait montrer une connaissance imparfaite des difficultés d'une analyse absolument exacte; mais comme aucun motif naturel ne vient à l'appui de cette hypothèse, et qu'elle s'appuie principalement sur ce que, à son origine, la plupart des analyses n'avaient pas une exactitude telle que l'augmentation ou la diminution des nombres obtenus, déterminée par un multiple exact du poids atomique de l'hydrogène, sortît des bornes des erreurs d'observations ordinaires, nous sommes en droit de conclure que cette hypothèse ne s'appuie pas jusqu'à présent, ou du moins que d'une manière insuffisante, sur les faits, et qu'on ne doit pas la regarder comme exacte, ainsi que l'ont fait jusqu'à présent beaucoup de chimistes, surtout en Angleterre.

Acide racémique.

Voici en abrégé l'histoire de cet acide peu connu jusqu'ici. Une personne, à Thann, petite ville du département du Haut-Rhin, qui s'occupait de la préparation en grand de l'acide tartrique, trouva qu'avec l'acide tartrique ordinaire il se cristallisait une portion d'un autre acide qui était moins soluble. Cette personne le prit pour

de l'acide oxalique, et chercha à le placer comme tel dans le commerce. John est le premier qui en ait parlé en 1819 (Dictionnaire de Chimie, tome IV, page 125); il a remarqué que ce n'était ni de l'acide tartrique ni de l'acide oxalique. Il lui a donné le nom d'acide des Vosges. Gay-Lussac, qui visita Thann en 1826 et reçut du fabricant une certaine quantité de cet acide, fit quelques recherches qui l'ont conduit à la conclusion que ce n'était point de l'acide tartrique, quoique sa capacité de saturation ne diffère que de quelques millièmes de celle de l'acide tartrique. Les recherches que Gay-Lussac a promises sur la composition et les propriétés générales de cet acide n'ont point été publiées jusqu'à présent. Quelque temps après, Walchner entreprit des recherches sur cet acide, qu'il étendit plus tard à une grande partie de ses sels, et qu'il publia dans le *Manuel de chimie théorique* de L. Gmelin, 3e édit., t. 2, p. 53.

En général, on semble admettre que cet acide appartient au raisin qui croît dans le Haut-Rhin; mais cela peut n'être pas exact; il est bien plus vraisemblable qu'il se trouve dans le suc de tous les raisins. On obtient facilement cet acide en saturant exactement par le carbonate de soude le tartre qui contient de l'acide racémique, et laissant cristalliser la plus grande partie du sel double qui se forme dans cette circonstance. Le tartrate double se sépare alors, tandis que le racémate, qui est beaucoup plus soluble, qui ne cristallise pas non plus en cristaux de la forme de ceux du tartrate, reste dans les eaux-mères. On évapore cette eau-mère, on précipite par un sel de plomb ou de chaux, et on décompose le précipité par l'acide sulfurique. L'acide racémique se précipite le pre-

mier de la dissolution acide en cristaux, et ensuite l'acide tartrique. L'inégale solubilité dans l'eau, qui permit de distinguer ces deux acides, est si grande, qu'une partie d'acide racémique exige cinq parties d'eau pour se dissoudre, d'après Walchner, tandis que deux parties d'acide tartrique se dissolvent dans une d'eau à la température de 15° c.

Pour déterminer la capacité de saturation de l'acide racémique, on a préparé du racémate de plomb de la même manière et avec les mêmes précautions que l'on a prescrites pour le tartrate de plomb. Le racémate de plomb est beaucoup plus soluble dans un excès d'acide que le tartrate, et revêt ordinairement les parois du verre d'une incrustation mince cristalline. Une liqueur acide saturée à chaud le laisse déposer, par le refroidissement, sous forme de petits grains cristallins. Le sel précipité ne contient pas d'eau combinée chimiquement, celui qui est cristallisé donne de l'eau, et se réduit lentement en farine.

Le résidu de 2 grammes de racémate de plomb, qui avait été desséché à 100° c., oscilla, dans les analyses, entre 1,2545 et 1,2555, et la moyenne des résultats isolés a été la même que celle obtenue dans les analyses du tartrate de plomb. Je regarde donc comme superflu de donner les chiffres de nouveau, puisque j'ai déjà fait connaître les résultats *maximum* et *minimum*.

La combustion du racémate de plomb a eu lieu de la même manière que celle du tartrate. Un gramme de racémate de plomb a donné 0,101 gram. d'eau et 0,498 d'acide carbonique : on a obtenu absolument le même résultat dans une seconde expérience.

Le résultat de ces recherches montre donc que l'acide racémique a non-seulement le même poids atomique que l'acide tartrique, mais encore la même composition. Il nous fournit un nouvel exemple du phénomène inattendu qu'il y a des corps qui sont composés du même nombre d'atomes simples, mais cependant possèdent des propriétés différentes.

Plus l'existence de tels corps se confirme, plus il devient important d'apprendre à connaître la différence de leurs propriétés, et la forme de leurs combinaisons cristallisées.

L'acide racémique cristallisé m'a paru principalement propre à mettre au jour une différence essentielle entre les propriétés et la forme, parce qu'il a une autre forme cristalline que l'acide tartrique, et qu'il s'effleurit par la chaleur, ce que ne fait pas l'acide tartrique. On a réduit de l'acide racémique en poudre fine, et on l'a exposé pendant 24 heures dans un air sec à la température de 18° c. On en a ensuite pesé 100 parties, qu'on a desséchées à 100° dans un courant d'air bien sec : elles ont perdu 10,63 parties d'eau, et cette perte n'a pas augmenté par un échauffement plus long-temps prolongé. Comme ce résultat ne s'accordait pas avec la capacité de saturation de l'acide, il a semblé probable que l'acide racémique cristallisé contenait deux atomes d'eau. On a mêlé une autre portion de la poudre desséchée à l'air avec trois fois son poids d'oxide de plomb réduit en poudre fine et récemment rougi, on en a fait une pâte claire avec de l'eau, et on l'a desséchée au bain-marie. Elle a perdu 0,195 d'eau. Mais comme cette perte ne correspondait pas exactement à la quantité d'eau de

cristallisation, on a mêlé de nouveau la poudre avec de l'eau, puis on l'a desséchée; mais elle avait acquis du poids, car la perte ne montait qu'à 0,165. Je conclus de là qu'il s'était formé un sel de plomb basique avec de l'eau de cristallisation, et j'exposai en conséquence le mélange à une température plus élevée que 100° c., mais pas suffisante pour décomposer le sel, ni pour fondre une portion d'acide racémique placée à côté sur le même bain de sable. Au bout d'un quart d'heure, la masse avait perdu en eau 0,2135 du poids de l'acide employé, et cette perte ne parut pas augmentée après une exposition de trois heures à cette même température. Il est prouvé par cette perte que l'acide racémique contient 2 atomes d'eau, dont l'un se dégage par l'efflorescence à l'aide de la chaleur, et dont l'autre n'est expulsé que par une base puissante. Il est clair, d'après cette composition, que l'on ne peut rien conclure de la différence de forme qui existe entre l'acide tartrique et l'acide racémique, puisque le premier contient deux fois moins d'eau que le second.

L'acide racémique forme avec la potasse un sel acide qui se dissout aussi difficilement que la crême de tartre. Il contient comme elle un atome d'eau de cristallisation. La difficulté avec laquelle il se dissout dans l'eau, et la petite quantité de matière dont je pouvais disposer m'ont empêché de l'obtenir en cristaux assez réguliers pour donner quelque chose de certain sur leur forme, qui pourtant paraît différer de celle des cristaux du tartrate acide de potasse. L'acide tartrique donne un sel double bien connu de potasse et de soude, remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise en gros cristaux régu-

liers. L'acide racémique ne forme pas de sel semblable. Par une évaporation spontanée, la dissolution se prend en une masse confuse, et je ne sais pas même si c'est un sel double ou un mélange des deux sels.

Si l'on sature le racémate acide de potasse par l'oxide d'antimoine pur, il se forme un sel double qui est analogue au tartre antimonié, mais qui en diffère par la conformation des cristaux. Je l'ai obtenu tantôt en rhomboèdres, tantôt en prismes à quatre faces à base rhombe, avec un pointement à 4 faces très-obtus. On sait que le tartrate acide de potasse saturé par l'oxide d'antimoine forme deux sels différens, dont l'un cristallise; l'autre, après qu'on a retiré les cristaux, se dessèche en une masse gommeuse, incolore et transparente, dont la composition n'a pas encore été recherchée. L'acide racémique fournit aussi deux sels; mais celui qui cristallise en dernier forme de petites aiguilles cristallines, ténues, courtes et légères, en lesquelles se convertit toute l'eau-mère par une évaporation spontanée. Desséchées au soleil, ces aiguilles finissent par devenir blanches comme du lait. La même chose a lieu avec le tartrate gommeux, dans lequel il n'est pas rare de voir quelques aiguilles semblables à celles dont on vient de parler, et qui proviennent sans doute du racémate qui s'y trouve mêlé.

Les sels de chaux formés par chacun des deux acides présentent, comme Gay-Lussac l'a démontré, des différences faciles à apprécier. Le racémate est beaucoup moins soluble que le tartrate; ils ont cependant tous deux la même composition; tous deux contiennent 4 atomes d'eau combinée chimiquement. Le tartrate contient 21,765 pour cent de chaux, le racémate desséché à

20° c. dans un courant d'air sec, laisse après la complète décomposition de l'acide par la chaleur un résidu de chaux de 21,775 pour cent, qui se dissout dans l'acide muriatique sans la moindre effervescence. Si l'on mêle une dissolution de gypse dans de l'eau avec un peu d'acide racémique, le liquide se trouble au bout d'une heure, et après 24 heures la plus grande partie de la chaux que contenait la dissolution se trouve précipitée à l'état de racémate de chaux. L'acide tartrique ne produit pas de trouble. Si l'on dissout dans de l'acide muriatique un peu étendu du tartrate et du racémate de chaux, chacun séparément, et qu'on sature cette dissolution avec de l'ammoniaque caustique, le racémate se précipite aussitôt, ou après quelques instans, sous la forme d'une masse blanche, opaque, demi-cristalline. Le tartrate de chaux, au contraire, n'est pas précipité, car il faudrait que le liquide fût très-concentré; mais après quelque temps, des points cristallins brillans commencent à se former sur le verre, et peu à peu ils donnent des cristaux distincts en octaèdres à base carrée. C'est un moyen certain pour distinguer ces acides, toutes les fois que l'un d'eux se trouve dans une dissolution. Si l'on dissout le racémate de chaux dans l'acide muriatique, et qu'on abandonne le liquide à une évaporation spontanée, l'acide racémique cristallise; mais si on l'évapore à la chaleur, la plus grande partie de l'acide muriatique se volatilise, et l'eau qu'on verse sur le résidu ne dissout point de racémate.

Walchner a remarqué que l'acide racémique a une grande disposition à précipiter les métaux nobles en les réduisant. Mais l'acide tartrique possède aussi cette pro-

priété, pourvu qu'il n'y ait pas dans la liqueur de tartrate double de ces métaux et de potasse ou de soude. Lorsqu'on dissout le tartrate d'argent dans l'ammoniaque caustique, et qu'on évapore la dissolution, il se précipite de l'argent métallique, du carbonate d'ammoniaque se dégage, et il reste du tartrate d'ammoniaque avec une petite teinte jaune. La même chose a lieu avec l'acide racémique; mais l'acide tartrique a une si grande propension à former des sels doubles, que si l'on précipite le tartrate de potasse par le nitrate d'argent, le précipité est un tartrate double de potasse et d'argent, qui est soluble dans l'ammoniaque caustique, et s'en sépare en cristaux par l'évaporation de l'alcali.

La chose importante dans ces recherches, après avoir assigné les caractères chimiques de l'acide racémique et de l'acide tartrique, est de découvrir jusqu'où s'étend l'isomorphie ou l'hétéromorphie des combinaisons correspondantes de ces deux acides avec les autres corps. Bien que j'aie exposé jusqu'ici quelques résultats qui semblent prouver que ces deux acides sont hétéromorphes, j'ai encore trop peu d'expérience dans ce genre important de recherches pour donner à ce fait la certitude nécessaire, et je laisse à décider la question aux personnes qui s'occupent plus que moi de ce sujet. On entrevoit cependant que, de même que nous possédons déjà des corps isomorphes composés d'un égal nombre d'élémens différens, réunis entre eux de la même manière, on peut aussi obtenir une classe de corps hétérogènes dans lesquels des élémens identiques et en même nombre sont combinés d'une manière différente.

Remarques générales sur les corps qui ont une composition semblable, avec des propriétés différentes.

Afin de pouvoir parler de ces corps avec facilité, il faut leur donner une dénomination générale; et il me semble qu'on peut la prendre très-bien du grec, qui est la racine ordinaire des terminologies scientifiques. J'ai pensé que je pouvais choisir entre les deux dénominations de *corps homosynthétiques* et de *corps isomériques*. Le premier nom est formé de ὁμὸς, *semblable*, et συνθητὸς, *composé;* le second, de ἰσομερὴς, a la même signification, quoiqu'il signifie particulièrement *composé de parties égales*. Le dernier a la préférence sous le rapport de la brièveté et de l'harmonie, et c'est pour cela que je me suis décidé à l'adopter.

Sous la dénomination de *corps isomériques*, je comprends donc ceux qui, avec une composition chimique semblable et un même poids atomique, possèdent des propriétés différentes. Il y a encore une autre espèce de corps qui, avec la même composition pour cent parties, ont des poids atomiques différens, pour la plupart multiples les uns des autres : de cette espèce est l'hydrogène carboné, qui comprend, si d'ailleurs les analyses ont l'exactitude exigée, 1° le gaz oléfiant; 2° un autre gaz qu'il est facile de condenser en une huile et qui a un poids atomique double de celui du premier; 3° un ou plusieurs corps cristallisés. Je ne place point encore ces derniers dans la nouvelle classe, parce qu'ils doivent être étudiés davantage, et alors ils exigeront sans doute une dénomination particulière.

Quoique depuis quelques années on possède des

exemples bien certains de corps isomériques, tels que, deux oxides d'étain composés d'un atome d'étain et de deux d'oxigène, l'acide fulminique et l'acide cyanique, on doit cependant regarder le Mémoire de Clarke sur les différences qui existent entre le phosphate de soude ordinaire et celui qui a été calciné ou son pyrophosphate, comme la première cause de la nouvelle étude de ces corps. L'acide racémique est précisément venu à propos pour donner sur ce sujet un développement plus étendu et une plus grande certitude.

Il ne suffit pas de donner aux corps semblables un nom collectif, il faut aussi qu'ils aient leur nom spécifique. Laisser la terminologie se former peu à peu au caprice du hasard, c'est laisser échapper l'occasion d'introduire un langage scientifique raisonné pour revenir ensuite sur ses pas, après la confusion causée par des noms choisis aveuglément. Je prendrai pour exemple la dénomination de l'acide phosphorique. On a commencé par appeler acide pyrophosphorique l'acide phosphorique qui se compose de la réunion immédiate de ses deux principes constituans, et on a gardé le nom simple d'acide phosphorique pour une modification de cet acide qui, autant que nous puissions le savoir, ne peut exister sans la coopération d'un troisième corps, tel que l'eau, l'acide nitrique ou tout autre semblable. Le nom scientifique simple devrait être conservé pour le composé résultant de la réunion immédiate des élémens, et le surnom devrait être donné à la modification médiate. Si nous supposons qu'il n'y a que deux combinaisons isomériques de chaque espèce, ce qui, bien que nous n'en connaissions pas un plus grand nombre, ne doit pas être regardé

comme démontré, on peut, dans la nomenclature dont le latin est la base, les distinguer par l'addition d'une particule à leur nom; ainsi, on peut employer avec raison le mot grec παρὰ, parce qu'il annonce que le nom est une déviation du nom simple auquel il est lié, par exemple comme dans *paradoxe*. Si l'on nomme *acide phosphorique* l'acide formé par la calcination et ses sels *phosphates*, on peut appeler l'acide modifié par l'eau acide *paraphosphorique* et ses sels des *paraphosphates*. De même on peut appeler l'acide racémique acide *paratartrique* et ses sels des *paratartrates*. L'oxide d'étain précipité par la potasse de la dissolution du chlorure volatil peut aussi être appelé oxide *parastannique* et ses sels, le sulfate, par exemple, sulfate *parastannique*. Mais il doit y avoir quelque arbitraire dans cette dénomination, parce qu'il n'est pas toujours facile de déterminer laquelle des deux modifications doit recevoir le nom simple.

Dans les nomenclatures qui ont le gothique pour radical, la dénomination n'est pas aussi facile. Je ne connais pas de meilleur moyen pour le présent que de lui faire signifier une modification, un changement; cependant pour prévenir toute équivoque, et employer un terme technique déterminé, je traduirai *acide paraphosphorique* par acide phosphorique *métamorphe* et les noms de ses sels par *phosphates métamorphes*. Par la suite on trouvera sûrement des dénominations meilleures et d'un emploi plus facile.

Comme une formule chimique n'est autre chose que l'expression du rapport des poids, les corps isomériques de même genre peuvent être désignés par la même formule.

Apparemment le nombre des corps qui donnent des combinaisons isomériques est assez grand, bien que jusqu'à présent peu aient été observées. J'ai vu deux fois que le phosphate basique de magnésie et d'ammoniaque, lorsqu'on le chauffe d'abord doucement dans un creuset de platine pour chasser l'ammoniaque, et ensuite fortement, présentait le phénomène de l'ignition, comme je l'ai observé primitivement dans différens antimoniates, et qui s'aperçoit aussi dans la zircone, l'oxide de chrôme, celui de fer, le carbure de fer, etc. Je n'ai pu le produire à mon gré sur le phosphate, aussi ne puis-je indiquer les circonstances nécessaires à sa production; cependant il suffit qu'il se manifeste quelquefois. Cela semble marquer le passage d'une modification isomérique à une autre, parce que le paraphosphate qui serait mis dans un creuset, serait changé en phosphate par la calcination. Il résulte de là que tous les corps qui présentent ce phénomène passent à une autre modification isomérique, quoiqu'il ne s'ensuive pas que cette transition soit toujours accompagnée d'un phénomène igné, d'autant plus, que nous savons qu'une combinaison chimique, souvent accompagnée d'un développement de chaleur, peut avoir lieu dans un grand nombre de cas, sans présenter ce phénomène. Il est de plus vraisemblable que les changemens rapides et permanens qu'éprouvent différens corps lorsqu'on les chauffe dans des liquides, puisqu'ils passent, comme par exemple l'albumine, la matière colorante du sang et la fibrine, de l'état soluble à l'état insoluble, tiennent à une semblable transition d'une modification isomérique à une autre. Au contraire, la bimorphie de différens sels n'étant qu'une différence mécanique, et qui

disparaît entièrement avec la dissolution, ne paraît pas appartenir ici.

Une question très-importante, mais à laquelle on n'a pas encore répondu, est celle-ci : Y a-t-il aussi pour les élémens un état double semblable? Si cette idée, considérée sous un certain point de vue, n'a pas non plus une grande vraisemblance, on peut cependant, d'un autre côté, citer à l'appui de cette question les différens états du charbon dans le diamant et le graphite; la différence du platine, selon qu'il a été réduit par la voie humide de ses sels par l'alcool ou qu'on l'a obtenu par la calcination de son sel ammoniacal; la différence dans l'état de plusieurs métaux, du fer par exemple, selon qu'ils ont été réduits par le gaz hydrogène à une plus ou moins haute température; l'inégale manière d'être du titane et du tantale lorsqu'on les a réduits par le potassium et qu'on les en a privés par l'eau, ou lorsqu'on les a réduits par le charbon à une température plus élevée; la combustibilité et la solubilité différente du silicium dans l'acide hydrofluorique avant et après la calcination au rouge, etc. Si, d'un autre côté, on doit croire que ces différences peuvent facilement être expliquées par l'inégale agrégation des molécules des corps, on doit aussi réfléchir que les atomes des corps simples peuvent probablement s'agréger, lorsqu'on les place dans des circonstances diverses, de plus d'une manière sous forme régulière, et qu'une agrégation de telle ou telle sorte peut produire une différente manière de se comporter à la lumière, et une disposition différente à se combiner avec les autres corps. Mais c'est peut-être faire trop de conjectures.

Les corps suivans appartiennent incontestablement à ceux qui possèdent des modifications isomériques.

Le protoxide et le chloride d'étain sont les deux premiers corps auxquels on ait reconnu d'une manière certaine des propriétés chimiques dissemblables avec une composition semblable. J'ai parlé avec détail, dans mon ouvrage de chimie, de ces différences; elles étaient trop inattendues pour exciter quelque attention. Beaucoup de personnes ont peut-être aussi cru que ce que j'avais avancé n'était pas exact. H. Rose a trouvé des modifications isomériques analogues dans l'acide titanique.

L'acide cyanique et l'acide fulminique fournissent un autre exemple bien certain; mais il n'a conduit dans la suite qu'à ce résultat, que l'on s'est efforcé dans quelques-unes des recherches analytiques qui pouvaient faire regarder ces acides comme isomériques, de trouver des erreurs sans cependant en découvrir.

C'est l'acide phosphorique qui a fait naître l'idée que les corps pouvaient avoir une composition semblable avec des propriétés chimiques dissemblables. Stromeyer s'exprime à ce sujet d'une manière très-précise. D'après lui, la différence n'est pas due à la proportion des élémens, mais à la manière différente dont ils sont combinés, ainsi qu'à la différente condensation qu'ils ont éprouvée.

Pour ce qui regarde une différence de condensation, on peut bien la concevoir dans l'acide phosphorique lui-même, mais non dans ses élémens. Au contraire, Stromeyer a beaucoup obscurci la manière dont on pourrait expliquer ce phénomène par l'examen qu'il en a fait,

puisqu'il en tire la conclusion, que peu de personnes admettront avec lui, que ces acides possèdent une capacité de saturation inégale, dont il exprime le rapport par la quantité d'oxide d'argent qui sature 100 parties de l'acide phosphorique calciné et autant de l'acide phosphorique ordinaire ou de l'acide métamorphe, quantité qui pour le premier acide s'élève à 306,338 parties, et pour le dernier à 504,412. Néanmoins, la capacité de saturation ne change pas si le sel de soude ordinaire ou métamorphe est changé par la calcination en l'autre sel. J'ai à remarquer, en outre, à l'égard des quantités d'oxide d'argent qui ont été citées, qu'elles sont inexactes, non-seulement par rapport à l'acide phosphorique, si l'on admet les poids atomiques que j'ai donnés, mais aussi qu'elles ne s'accordent pas ensemble et ne s'accordent pas avec le même poids atomique.

Pour ce qui regarde le phosphate jaune d'argent, je l'ai analysé exactement depuis long-temps, et j'ai trouvé que 100 parties d'acide phosphorique dans cette combinaison ne prennent que 488 parties d'oxide d'argent ; ce qui correspond aussi au poids atomique de l'acide phosphorique. Le résultat de Stromeyer est la moyenne de trois expériences faites par différentes méthodes, d'après lesquelles la proportion d'oxide d'argent flotte de $\frac{1}{2}$ pour cent (de 83,183 à 83,712). De si grandes erreurs d'observation ne sont plus admissibles aujourd'hui dans des analyses chimiques aussi faciles ; c'est pour cela que j'ai regardé comme tout-à-fait superflu de faire une nouvelle analyse pour confirmer mon ancienne ; le phosphate d'argent jaune est $\underline{\dot{A}g}^3 \ddot{\ddot{P}}^2$.

La même objection peut être faite aussi à l'analyse de Stromeyer relative au sel qu'il a nommé pyrophosphate d'argent, parce qu'il a obtenu de 100 parties de phosphate de soude calciné, par la précipitation au moyen du nitrate d'argent, 223,11 parties de phosphate d'argent dans une première expérience, et 221,06 parties dans une autre. Il y a encore ici une différence de ½ pour cent dans le résultat de ces expériences, qui ont été faites de la même manière.

Comme je n'ai point eu précédemment l'occasion d'analyser ce sel, j'en ai fait l'examen, et j'ai trouvé qu'il n'y a pas moins de trois combinaisons d'acide phosphorique calciné avec l'oxide d'argent; savoir : un biphosphate, un sesquiphosphate et un phosphate. Les deux premiers ont été, quoique très-lentement, décomposés par l'eau pure, et l'on obtient facilement un mélange de ces deux sels dans le sel neutre, si l'on ne cherche à l'empêcher avec un soin particulier.

Le *biphosphate* se précipite lorsqu'on mêle une dissolution aqueuse d'acide phosphorique calciné avec une dissolution de nitrate d'argent. Il est décomposé par les lavages à l'eau froide si lentement, qu'il ne s'en détruit qu'une très-petite quantité pendant qu'on sépare tout le nitrate d'argent. A 100° c., il est mou et demi-liquide, et à une température plus élevée, il se fond en un liquide limpide comme de l'eau, qui se fige par le refroidissement, éclate et a tout-à-fait l'apparence du cristal. Par l'analyse de ce sel, j'ai obtenu 64,517 parties d'oxide d'argent et 35,483 d'acide phosphorique. Si le sel n'avait pas été décomposé par le lavage, j'aurais obtenu 61,932 parties d'oxide d'argent et 38,068 d'acide phosphorique.

On obtient le *sesquiphosphate* en mettant le biphosphate encore humide dans de l'eau bouillante, où il se fond en peu d'instans en une masse grise, visqueuse et filante, semblable à la térébenthine. Par cette fusion, il se change en sesquiphosphate; mais les parties intérieures contiennent encore un peu de biphosphate qui, à cause de la viscosité de la masse, est difficilement amolli par l'eau, et pour cette raison ne peut être séparé. Après que le sel eut séjourné peu de temps dans l'eau bouillante, et qu'il eut été lavé à l'eau froide, j'obtins une masse qui se fondit seule beaucoup plus difficilement que sous l'eau. Le sel fondu se composait de 69,583 parties d'oxide d'argent et de 30,417 d'acide phosphorique. Un sel entièrement exempt de biphosphate contiendrait 70,933 de base pour 29,067 d'acide. La chaux, comme l'on sait, donne aussi un sesquiphosphate analogue, semblable à la térébenthine, et visqueux. Je n'ai pas donné le détail des analyses de ces sels qui se font en dissolvant dans l'acide nitrique, et précipitant l'argent sous forme de chlorure, parce qu'il n'est pas possible d'obtenir ces sels dans un état de pureté parfaite, ce qui est cause que les résultats ne doivent être regardés que comme approximatifs.

On obtient le *phosphate d'argent neutre* en précipitant une dissolution de phosphate de soude pur cristallisé par une dissolution de nitrate d'argent fondu récemment à l'aide de la chaleur. On lave bien le précipité, on le fond, opération qui lui donne l'apparence d'un verre opaque semblable à de l'émail, on le réduit en poudre, et on le pèse dans cet état. Comme Stromeyer, dans ses expériences, prend 450 pour le poids de l'atome double

de chlore au lieu de 442,65 qu'il doit en résulter, une déviation du vrai résultat, j'ai cru devoir faire l'analyse de manière à écarter cette source d'erreur. J'ai donc décomposé le sel d'argent par la chaleur avec deux fois son poids de carbonate de soude effleuri, dans un creuset de platine qui auparavant avait été revêtu intérieurement d'une couche sèche de ce même sel, afin que le platine ne pût être en contact avec l'argent, et s'y attacher. Après avoir chauffé doucement le creuset pendant une demi-heure, il fut chauffé jusqu'à ce que le sel commençât à entrer en fusion. Après le refroidissement, le sel fut dissous dans l'eau; l'argent métallique fut bouilli avec l'eau, et lavé avec de l'eau bouillante sur un filtre. 7,645 parties de phosphate d'argent ont donné 5,435 parties d'argent qui correspondent à 5,8571 parties d'oxide d'argent. 100 parties de sel se composent donc de 76,351 d'oxide et de 23,649 d'acide. Comme c'est 76,49 que l'on aurait dû obtenir d'après le calcul, on a saturé par l'acide hydrochlorique la dissolution de phosphate et de carbonate de soude; le liquide est devenu opalin; preuve qu'il contenait encore un peu d'argent, mais en trop petite quantité pour qu'on pût l'évaluer avec sûreté. L'expérience est cependant suffisante pour prouver que ce sel a une composition qui s'accorde exactement avec celle du phosphate neutre d'argent.

Lorsque le liquide dans lequel s'était formé le sesquiphosphate par l'action de la chaleur, fut filtré et évaporé, il se déposa par l'évaporation une croûte cristalline d'un blanc d'émail. Je l'ai analysée, et j'ai trouvé que c'était aussi du phosphate d'argent neutre. Le liquide restant

obtins par l'évaporation un sirop épais et incolore qui consistait en grande partie en acide phosphorique, et qui redissous dans l'eau laissa un dépôt gélatineux qui n'était pas du sel d'argent jaune, mais que je n'ai point encore analysé.

Je dois rapporter ici la conjecture que, bien que l'on n'ait pas encore découvert les combinaisons isomériques de l'acide arsénique, et que celle connue jusqu'ici pour l'oxide d'argent correspond à l'acide phosphorique métamorphe, il paraît cependant, comme le témoignent, dans l'acide arsénieux, son apparence différente et son inégale solubilité dans l'eau, qu'il existe, pour cet acide, deux modifications isomériques différentes.

Le cyanogène, d'après les recherches de Johnston (1), se présenterait sous deux modifications isomériques, dont l'une serait le cyanogène, et l'autre une masse noire d'apparence charbonneuse qui reste dans les vaisseaux distillatoires après la décomposition du cyanure de mercure. Il existe vraisemblablement aussi un grand nombre de corps isomériques dans la nature organique. Les acides tartriques décrits précédemment en sont le premier exemple bien constaté; mais dans peu de temps on en trouvera certainement un plus grand nombre. C'est ainsi, par exemple, que Prout a trouvé que le sucre de raisin cristallisé et le sucre de l'urine ont exactement la même composition que le sucre de lait. Tous deux contiennent de l'eau, dont la quantité, il est vrai, n'est pas connue dans le sucre de raisin;

---

(1) Journal d'Edimbourg, juillet 1829, page 119.

mais, si elle était la même que celle qui se trouve dans le sucre de lait, il s'ensuivrait que ces corps sont du nombre de ceux que j'ai nommés *isomériques*.

(*Annalen der Physik*, t. XIX, p. 305.)

MÉMOIRE *sur la Maturation des fruits*.

PAR M. COUVERCHEL,

Membre correspondant de l'Académie de Médecine et de la Société de Pharmacie de Paris.

(Lu à l'Académie des Sciences, le 10 mai 1830 (1).)

L'ACADÉMIE, dans sa séance du 2 avril 1821, sur le rapport de la Commission chargée d'examiner les Mémoires adressés sur la question de la maturation des fruits, a décerné le prix à M. Bérard, et elle a bien voulu m'accorder une mention honorable; mais, pensant que la question laissait encore à désirer pour sa complète solution, l'Académie nous a invités à continuer nos travaux. Pour répondre à cette invitation, je crois devoir lui soumettre quelques observations que j'ai recueillies depuis cette époque, et qui me semblent venir à l'appui de celles mentionnées dans mon premier Mémoire.

---

(1) L'Académie, sur le rapport de MM. Sérullas, Mirbel et Thenard, rapporteur, en a voté l'impression dans le *Recueil des Savans étrangers*.

Le programme publié par l'Académie était ainsi conçu :

1°. Faire l'analyse des fruits aux principales époques de leur accroissement et de leur maturation, et même à l'époque de leur blessissement et de leur pourriture ;

2°. Comparer entre elles la nature et la quantité des substances que les fruits contiendraient à ces diverses époques ;

3°. Examiner avec soin l'influence des agens extérieurs, surtout celle de l'air qui environne les fruits et l'altération qu'il éprouve.

On pouvait borner ses observations à quelques fruits d'espèces différentes, pourvu qu'il soit possible d'en tirer des conséquences assez générales.

Avant de procéder de nouveau à l'examen de cette question, je rappellerai l'état des connaissances à l'époque où l'Académie crut devoir la proposer. J'examinerai les résultats obtenus par M. Bérard ; je ferai remarquer en quoi ils diffèrent de ceux observés par M. Théodore de Saussure et de ceux que j'ai moi-même obtenus. J'extrairai ensuite du petit nombre d'auteurs qui l'ont abordée ce qui paraîtra confirmer les nouvelles inductions que je pense pouvoir tirer de mes expériences. J'aurai enfin l'honneur de vous soumettre la théorie à laquelle j'ai été conduit, et je m'estimerai heureux si je puis faire passer dans vos esprits la conviction que je possède depuis long-temps.

J'ai cru remplir les intentions de l'Académie, en m'occupant plus spécialement des fruits à péricarpes charnus ; car il est évident qu'elle a été dirigée dans le choix de la question par l'importance de ces fruits dans

les usages économiques, et par les phénomènes intéressans de leur maturation. Je traiterai la question plutôt sous le rapport physiologique que sous le rapport botanique; les auteurs ont d'ailleurs moins laissé à désirer sous ce dernier point de vue.

Malgré l'intérêt que présente la maturation, qui, comme on le sait, concourt au grand but de la propagation de l'espèce en garantissant la graine des impressions extérieures, et lui fournissant ensuite, par la destruction du parenchyme (qui forme le mésocarpe), les matériaux nécessaires à son développement, cette opération de la nature ne fut étudiée, avant M. Bérard et moi, que par un très-petit nombre de physiologistes.

Ingenhouz est le premier qui s'en soit occupé. J'extrairai de son ouvrage (*Expériences sur les végétaux*), sans altérer la simplicité avec laquelle il s'exprime, tout ce qui se rattache à cette question.

« Tous les fruits, en général, dit-il, exhalent un « air pernicieux jour et nuit, dans la lumière et dans « l'ombre, et possèdent une faculté considérable de « communiquer une qualité des plus malfaisantes à l'air « environnant. J'ai été fort étonné et même un peu « fâché de découvrir un poison caché dans les fruits qui « constituent une si grande partie de nos alimens, d'au- « tant plus que j'en ai trouvé quelques-uns même des « plus délicieux, pour le goût et pour l'odeur, qui « possèdent ce pouvoir à un degré surprenant, comme « les pêches, par exemple. J'ai observé qu'une pêche à « l'ombre peut corrompre tellement une masse d'air six « fois plus grande que son volume, qu'elle en était « devenue mortelle pour un animal qui l'aurait respirée,

« et que ce fruit peut rendre une telle quantité d'air si « nuisible, même au soleil, que la flamme d'une bougie « s'y éteignait d'abord. »

Il est inutile de faire remarquer que le poison dont parle Ingenhousz n'est autre chose que l'acide carbonique qui se forme pendant la maturation, et qui, comme on le sait, est un gaz délétère.

Sennebier est le physiologiste qui m'a fourni les matériaux les plus précieux pour confirmer ma théorie. On va voir que, sans s'appuyer sur des expériences, il a, en homme de génie, deviné plutôt que prouvé le phénomène.

Il a remarqué que le goût des fruits, d'abord acerbe, devient acide et ensuite doux; que le principe astringent, qui se rapproche toujours davantage de l'acide végétal (et qui, suivant lui, en est l'ébauche), se métamorphose en sucre en s'unissant à l'oxigène. Qu'enfin il est certain que les acides s'oxigènent de plus en plus; que l'acide citrique des raisins verts, par exemple, se trouve, en s'oxigénant, transformé en acide tartrique.

« Il semblerait, dit-il, que *la partie gommeuse de « la sève devient la partie sucrée des fruits*, et comme « on obtient l'acide du sucre de la gomme, on peut « croire que celle-ci change de saveur suivant la pro- « portion de ses élémens. »

Lorsqu'il indique les principes constituans de la fécule, qui sont, comme on sait, l'hydrogène, le carbone et l'oxigène, il dit encore, « *que l'augmentation de ce « dernier principe peut la faire passer à l'état de ma- « tière sucrée.* »

Dans un autre endroit, le même auteur s'exprime

ainsi : « Après ce que j'ai dit de la fécule répandue dans « toute la plante, il semblerait qu'elle s'y trouve pour « favoriser l'accroissement de ses parties comme elle « favorise son développement dans la plantule par *sa « dissolution dans les acides végétaux; on pourrait en « dire autant pour la maturation des fruits jusqu'à ce « qu'on ait approfondi davantage ce sujet important.* »

Il rappelle l'opinion de Fourcroy qui regardait le *principe gommeux comme pouvant aisément se changer en principe sucré dans les fruits qui mûrissent.*

On verra jusqu'à quel point les expériences que j'ai faites sur la fécule, la gomme, les sucs de fruits et les acides végétaux confirment ces hypothèses.

MM. Lamarck et Decandolle pensent : « que lors de « la maturation, la sève pénètre dans le fruit. La trans- « piration y étant presque nulle, ce fruit grossit plus « que toute autre partie, à proportion de la sève qu'il « reçoit ; la quantité de la sève y est encore augmentée « parce qu'elle ne peut facilement redescendre par l'é- « corce, à cause des articulations qui se trouvent fré- « quemment sur les pédoncules. Tous les sucs qui ar- « rivent ainsi dans le fruit ne servent qu'à le grossir, et « ils conservent leur saveur âpre ou acide jusqu'à la « dernière époque de la maturation ; alors les pores ex- « térieurs du fruit s'oblitèrent ; les pédoncules, obstrués « eux-mêmes, ne donnent plus qu'une moindre quantité « de sève ; *l'oxigène dû à la décomposition de l'acide « carbonique, ne pouvant plus s'échapper, se jette sur « le mucilage du fruit, et le change en matière « sucrée.* »

M. Mirbel, dans son Traité des arbres fruitiers, dit,

à l'égard des fruits sucrés : « Les péricarpes charnus « absorbent de l'oxigène et rejettent du gaz acide carbo-« nique ; des liqueurs sucrées s'élaborent dans leurs « tissus ; elles éprouvent une légère fermentation, l'or-« ganisation s'altère, les sucs s'aigrissent, la pulpe se « décompose et tombe en pourriture. »

Ces auteurs, comme on l'a fait depuis, ont regardé la présence de l'air comme indispensable à la maturation, en raison de l'oxigène qu'il contient et qu'ils ont cru nécessaire à la formation des acides végétaux.

Ce n'est pas ainsi, comme on le verra, que je comprends le phénomène ; en effet la maturation s'effectuant dans beaucoup de cas sans le concours de l'acte végétatif, il est plus rationnel, il me semble, de regarder cet acte comme s'opérant par suite d'un mouvement intestin, auquel l'air atmosphérique ne concourt qu'en fournissant, comme dans la fermentation, le gaz oxigène nécessaire au dérangement d'équilibre des élémens. Je tirerai bientôt cette conséquence qui résulte des expériences de M. Th. de Saussure et des miennes, que l'existence du fruit doit se diviser en deux parties : la première, qui comprend son développement et la formation des principes qui le constituent ; et la seconde, la maturation proprement dite qui déjà est un commencement d'altération.

Suivant Davy, la partie pulpeuse des fruits tient dans son organisation de la nature des bulbes ; ils contiennent dans leurs cellules une certaine proportion de nourriture qui y est déposée pour l'usage de l'embryon de la plante. *Le sucre, le mucilage et l'amidon y sont combinés avec des acides végétaux.*

Il est bien vrai que ces principes se rencontrent dans les fruits, et l'objet de ce travail est d'expliquer leur formation et leur action réciproque. Mais je ne partage pas l'opinion de ce chimiste quant à ce qui concerne la nourriture de l'embryon. J'ai eu lieu de remarquer dans l'examen que j'ai fait de beaucoup de fruits, et particulièrement de ceux à noyau, que celui-ci ou endocarpe était toujours formé avant que le fruit ait acquis son développement, et qu'il paraissait communiquer directement avec le pédoncule et non avec le mésocarpe. Ce qui prouve que l'embryon est tout-à-fait isolé du mésocarpe et sans communication avec lui, c'est qu'après avoir séparé les deux valves qui composent les noyaux de pêche, d'abricot ou d'amande, par exemple; si on les examine à la loupe, on distingue dans leur substance et dans la ligne de suture, deux faisceaux de fibres qui se prolongent en sens contraire, l'un oblitéré et conséquemment ne pouvant jouer aucun rôle, l'autre transmettant à l'amande les sucs nourriciers qu'il reçoit, non pas du mésocarpe, mais bien du tronc. (Fig. 9.)

Il est probable que c'est tantôt l'un et tantôt l'autre de ces faisceaux qui s'oblitère suivant la direction que prend le fruit. Si l'on considère que cet excès de prévoyance de la part de la nature n'a pas lieu pour les fruits à longs pédoncules, ne doit-on pas en inférer qu'elle a eu pour objet d'obvier au peu de longueur de celui-ci en permettant au fruit de prendre la direction qui serait la plus favorable à son développement? On aurait tort de croire que la disposition de quelques semences légumineuses, telles que les pois, les haricots, etc., détruirait cette hypothèse; au contraire, leur insertion

dans la gousse du côté précisément où se remarque le faisceau de fibres prouve qu'ils communiquent par ces canaux à la tige, et que c'est par eux qu'ils reçoivent les sucs nourriciers. Si le mésocarpe devait servir à la nourriture de l'embryon, il serait constamment charnu, il ne serait pas tantôt formé par le développement du calice, tantôt par celui du pistil. On sait très-bien, par exemple, que les organes séminaux chez les animaux ont des conduits spéciaux, et que la membrane qui les renferme ne sert absolument qu'à les contenir et à les garantir des impressions extérieures.

Je n'insisterai pas davantage sur cette observation; si elle n'a pas déjà été faite, elle frappera bien certainement des observateurs plus habiles dans ce genre de recherches, et si elle peut contribuer à étendre le domaine de la science, mon but sera rempli.

Je bornerai aussi là l'exploration que j'ai faite des opinions des auteurs qui se sont occupés de la maturation avant que l'Académie ait proposé la question.

L'examen du travail de M. Bérard étant fait dans l'intention d'en réfuter différens points, je pense devoir, pour justifier cette entreprise, rapporter les considérans du rapport. On y voit que : « Les commissaires regrettent « de n'avoir pu répéter les expériences à cause de la « saison, mais que leur paraissant faites avec beaucoup « de soin, ils en croient les résultats exacts. Dans cet « état de choses, vu la difficulté et l'importance du « sujet, ils sont d'avis que le prix doit être accordé au « Mémoire n° 2, et qu'une mention honorable doit être « accordée au Mémoire n° 3. Ils invitent les auteurs

« de ces Mémoires à continuer leurs recherches et à « achever de résoudre la question. »

J'insiste sur ce dernier point, parce qu'en effet la question n'a pas été résolue ; j'espère le démontrer, et je consulterai encore pour cela le Rapport de la Commission.

« L'auteur du Mémoire n° 2, y est-il dit, est celui qui « a le plus approché du but ; ce n'est pas que les expé- « riences qu'il rapporte sur les changemens qui sur- « viennent dans la composition du fruit depuis sa nais- « sance jusqu'à sa maturation et son blessissement soient « bien concluantes, elles laissent au contraire beaucoup « à désirer ; elles ne sont ni assez multipliées, ni assez « précises pour pouvoir en tirer des conséquences gé- « nérales et incontestables ; mais celles qu'il a faites en « examinant l'influence des gaz sur la maturation sont « très-remarquables.

« Il a vu que la maturation des fruits ne s'opérait que « par le contact de l'air, et qu'alors il se formait du gaz « acide carbonique par l'union de l'oxigène de l'air avec « le carbone du fruit. De sorte qu'il se passe ici un phé- « nomène opposé à celui que présentent les feuilles sous « l'influence solaire (1). »

---

(1) Extrait du même rapport. « L'auteur du n° 1 s'est « livré à des spéculations théoriques, et ne s'est appuyé sur « aucune expérience précise. Il ne mérite point d'être « distingué.

« L'auteur du n° 3 a fait preuve de connaissances : il a « bien entendu la question ; mais il paraît, d'après son « propre aveu, qu'il n'a point eu assez de temps pour la

voir analyser l'air vicié non-seulement par la même espèce de fruit, comme on l'avait fait avant moi, mais encore par le même fruit à ses divers périodes de maturation.

Cet appareil étant assez compliqué et conséquemment difficile à placer, je n'ai pas cru devoir m'en tenir aux résultats qu'il m'a fournis. J'ai procédé absolument comme l'a fait M. Bérard.

J'ai introduit dans des bocaux d'un demi-litre environ de capacité, munis de bouchons divisés en deux parties et échancrés au centre comme dans les expériences précédentes, des abricots et des pêches encore verts; j'enlevais après 24 ou 36 heures les bocaux en coupant la branche, et je recueillais le gaz au moyen de la cuve à mercure. J'ai constamment vu la quantité d'acide carbonique augmenter sans que l'oxigène de l'air diminuât sensiblement (1).

Je ne puis admettre avec M. Bérard que « la maturation du fruit ne s'effectue qu'en raison d'une soustraction continuelle du carbone qui se combine avec l'oxigène de l'air atmosphérique pour former de l'acide

(1) Cette circonstance, qui semble en contradiction avec les résultats obtenus par M. Théodore de Saussure, tient à ce que, le vase n'étant pas suffisamment grand, la végétation a dû être contrariée. Ce savant physiologiste, dans le Mémoire déjà cité sur l'influence des fruits verts sur l'air atmosphérique, fait remarquer que, dans ce cas, il y a toujours formation d'acide carbonique. Les fruits se comporteraient alors comme s'ils étaient déjà sous l'influence de la maturation.

« carbonique. En telle sorte que la maturation s'arrête « tout-à-coup quand le fruit se trouve plongé dans une « atmosphère dépourvue d'oxigène. » Si la présence de l'oxigène de l'air était indispensable à la maturation, je n'aurais pas vu une pêche se développer et acquérir tous les caractères de la maturité dans un bocal exactement fermé et dans lequel conséquemment l'air ne se trouvait pas renouvelé. Le bocal contenait cinq à six onces d'eau produite par la transpiration. Je m'assurai, après l'avoir détachée de l'arbre, qu'il n'offrait aucune issue à l'air extérieur.

Cette expérience, qui me paraissait décisive, puisqu'elle était contraire à l'opinion émise par M. Bérard, a été présentée à deux des commissaires, après la lecture du rapport; mais ils en jugèrent autrement, car la décision fut maintenue sans modification. Cependant j'avais d'autant plus de confiance dans cette expérience faite sur un fruit encore sous l'influence de la végétation, qu'elle s'accordait avec celles faites hors de cette influence.

Celles qui suivent ont été principalement faites sur des poires et des nèfles détachées de l'arbre (1). L'appareil dont je me suis servi, extrêmement simple, différait peu du précédent. La transpiration étant, dans ce cas, moins abondante, la vessie s'y conservait beaucoup plus long-temps sans altération. Il consistait (fig. 3) en un bocal à large ouverture contenant jusqu'au tiers de sa capacité les fruits sur lesquels on voulait opérer. Ce bocal était couvert avec un bouchon de liége, muni d'un

---

(1) Dans l'état où on les cueille pour les conserver.

tube de communication plongeant dans la cuve à mercure. A ce même bouchon était également adaptée une petite vessie comprimée qui plongeait dans le bocal et dont la cavité communiquait avec l'air extérieur à l'aide d'un tube ouvert auquel elle était fixée. En procédant, comme je l'ai dit pour l'autre cas, par des insufflations, il était facile de se procurer à volonté une portion du gaz dans lequel avait séjourné le fruit.

Le grand nombre d'expériences que j'ai faites m'ayant permis de varier les appareils, je signalerai les deux suivans qui m'ont été très-commodes en raison de leur simplicité. Ils permettaient également d'examiner à diverses époques l'air vicié par le même fruit.

Le premier (fig. 4) était formé d'un bocal à olives fermé exactement avec un bouchon de liége; celui-ci était traversé par deux tubes qui plongeaient dans le bocal; l'un, recourbé, se rendait sous une cloche placée sur le mercure; l'autre était surmonté d'un entonnoir à robinet. Si on suppose l'entonnoir rempli d'eau, de mercure ou mieux de sable sec et fin, on concevra qu'en ouvrant le robinet on permettait l'écoulement dans le bocal de l'une de ces substances, et on obligeait par suite une certaine quantité du gaz qui devait être analysé à passer dans la cloche.

Le second (fig. 5) consistait en une grande éprouvette à pèse-liqueur remplie aux deux tiers de mercure et dans laquelle plongeait un large tube renfermant les fruits soumis à l'expérience : on avait pris de préférence des cerises et du raisin. Ce tube était surmonté d'un autre plus étroit et recourbé qui allait s'engager sous une cloche remplie de mercure et placée dans une capsule.

On conçoit qu'avec cette disposition il suffisait d'enfoncer le tube contenant le fruit dans l'éprouvette pour faire passer du gaz dans la cloche.

Ces divers appareils m'ayant toujours offert les mêmes résultats, quelle que fût leur disposition, j'ai dû me féliciter de les avoir variés, puisqu'ils ont confirmé l'opinion que je m'étais formée de l'influence des fruits sur les gaz dans quelques circonstances qu'ils se trouvassent placés.

Quelques phénomènes particuliers se font remarquer pendant cette réaction du fruit sur lui-même, lorsqu'il est dans un air circonscrit. J'en rapporterai quelques-uns. Une capsule de porcelaine contenant une poire *beurré* parfaitement saine, pesant 64 grammes, fut mise sur la cuve à mercure et recouverte d'une cloche à douille garnie d'un tube de communication. J'obtenais l'air à essayer en plongeant la cloche dans la cuve. Examiné le lendemain, j'ai reconnu qu'il s'était déjà développé une grande quantité d'acide carbonique; l'émission s'en est continuée pendant plus d'un mois qu'a duré l'expérience, et par conséquent long-temps après que l'oxigène de la cloche eut été consommé. On remarquait en même temps que la paroi intérieure de la cloche, ainsi que la pellicule extérieure du fruit, se couvraient d'humidité. La poire avait éprouvé une véritable turgescence, la peau était distendue par les gaz intérieurs, et quand on l'a retirée de dessous la cloche, il a fallu prendre les plus grandes précautions pour ne pas la déchirer. Le poids en était diminué de plus de deux grammes (1). La plus légère pression entre les doigts a

(1) Cette diminution de poids était probablement due à la

suffi pour en faire sortir un suc abondant et très-aqueux d'une saveur douce et mucilagineuse. Presque tout le parenchyme de la poire était détruit, et le faisceau de fibres attenant au pédoncule avait seul résisté à cette action destructive de toute matière organisée. Le même effet s'est reproduit plus ou moins promptement dans toutes les poires soumises au même genre d'épreuve, quel qu'ait été le gaz employé. Il paraît que rien ne peut empêcher dans le fruit cette production continuelle d'eau et d'acide carbonique ; car, comme on le verra plus tard, non-seulement j'ai varié les gaz environnans, mais aussi j'ai recouvert quelques-uns de ces fruits de divers enduits pour les préserver du contact des agens extérieurs. J'ai employé à cet effet des solutions de gomme arabique, de gomme adragante, du mucilage de graine de lin, du blanc d'œuf, de la peau de baudruche collée, du vernis, etc., etc. Que l'œil du fruit ait été ou non compris dans cette enveloppe générale, j'ai constamment vu que l'altération était à peu près la même, et qu'elle se produisait presque pendant le même espace de temps. D'une autre part, j'ai fait dessécher plusieurs espèces de fruits, pris à des époques plus ou moins rapprochées de la maturation, et j'ai obtenu pour résultats constans de ces expériences que, dans une même espèce, l'eau va toujours en augmentant à mesure que la maturation fait des progrès, que le mucilage diminue et que la quantité de sucre s'accroît.

Ces faits sont très-propres à étayer l'opinion que je

---

portion d'humidité qui s'était échappée, et qui tapissait les parois intérieures de la cloche.

développerai plus tard, et qui consiste à regarder le sucre dans les fruits comme se formant par le concours et aux dépens du mucilage et de l'acide.

Quand j'ai voulu agir sur des gaz différens de l'air ordinaire, j'ai placé (fig. 7) le bocal contenant les fruits et couvert de son bouchon sur le plateau de la machine pneumatique, et j'ai recouvert le tout d'une cloche à robinet. Le vide étant fait à plusieurs reprises, j'ai remplacé l'air par le gaz voulu contenu dans des vessies garnies d'ajutages que j'adaptais au robinet de la cloche. Je réitérai cette manœuvre jusqu'à ce que je pusse regarder comme certain que le bocal était privé d'air ordinaire et rempli du gaz dont je cherchais à connaître l'action. J'enlevai alors le récipient et j'adaptai promptement le tube de communication, enfin le bouchon fut luté avec tout le soin possible. Par ce moyen, tout contact des fruits, soit avec l'eau, soit avec le mercure, fut empêché, ce qu'il eût été difficile d'éviter en adoptant une autre méthode.

J'ai mis dans les mêmes circonstances un nombre égal de poires *mouille-bouche* très-saines. L'un des bocaux contenait des poires exposées à l'air libre, un deuxième était également rempli du même fluide, mais la portion d'air dans laquelle les poires devaient séjourner était limitée, un troisième contenait de l'azote, un quatrième de l'hydrogène, un cinquième de l'acide carbonique. (Je reviendrai sur ces expériences.) Les mêmes essais ont été répétés sur des nèfles, et le résultat général de mes observations constate que dans tous les gaz le fruit développe à ses propres dépens une assez grande proportion d'acide carbonique. Je me suis assuré que, pendant

ce dégagement, le fruit quel qu'il fût éprouvait une perte de poids.

Indépendamment des faits qui précèdent et qui s'accordent avec les résultats obtenus par M. Th. de Saussure, il est une autre série d'expériences ayant pour but la conservation des fruits dans le vide, et à laquelle M. Bérard et moi avons été simultanément portés à nous occuper. Elles étaient d'autant plus intéressantes qu'elles tendaient à résoudre l'une des parties de la question. Le peu de succès que j'avais obtenu m'engagea à répéter celle décrite avec beaucoup de soin dans le Mémoire de ce chimiste.

« Pour placer les fruits dans le vide, dit-il, je les « introduisais d'abord dans un bocal qui était ensuite « parfaitement bouché avec un bouchon de liége bien « mastiqué. Avec une aiguille à tricoter, je faisais au « centre du bouchon un trou que je rendais le plus petit « possible. Ce boçal était ensuite fixé sur le plateau de la « machine pneumatique et recouvert par une cloche « dans laquelle pouvait se mouvoir de haut en bas une « tige cylindrique de cuivre à travers une boîte en cuir. « La cloche était disposée de manière que la tige pût « s'abaisser exactement vis-à-vis le petit trou du bou- « chon du bocal. On faisait le vide dans la cloche et « conséquemment dans le bocal qui était en communi- « cation avec elle; on abaissait ensuite la tige à l'extré- « mité de laquelle se trouvait attaché un petit tampon « de cire; et en pressant fortement, on parvenait avec « facilité à fermer le petit trou du bocal, qui dès-lors « se trouvait parfaitement vide d'air. »

Je dois dire que je n'ai pas été assez heureux pour

obtenir comme M. Bérard un vide parfait, ou du moins je n'ai pas pensé qu'il le fût ; néanmoins, considérant l'expérience du vide comme devant être intéressante, je modifiai l'appareil ainsi qu'il suit. Je remplaçai le bocal par une cloche d'environ 8 pouces de hauteur, placée sur un disque de glace dépolie, et communiquant à la machine pneumatique au moyen d'un tube muni d'un robinet (fig. 8) : cette disposition me permettait, en interceptant la communication avec la machine, de pouvoir multiplier les expériences comme l'avait voulu faire M. Bérard, mais avec plus de succès, puisque la forme du vase et la disposition de l'appareil ne laissaient aucun doute sur l'obtention du vide. J'ai remarqué, soit que j'eusse pris des pêches, des abricots ou du raisin, que, lorsque ces fruits n'étaient pas mûrs, ils n'éprouvaient pas d'altération bien sensible pendant les quinze à vingt premiers jours ; mais qu'après ce temps le vide se maintenait difficilement, le fruit se ridait, diminuait de volume, et finissait par sécher complètement.

Si, au contraire, les fruits étaient mûrs, le vide s'obtenait difficilement ; non-seulement on soutirait l'air de la cloche, mais encore l'eau de végétation. Les principes, se trouvant plus rapprochés, réagissaient les uns sur les autres, et l'altération était alors plus prompte que s'ils eussent été à l'air libre (1).

---

(1) Ce phénomène, qui paraît en contradiction avec les idées reçues, doit s'expliquer ainsi. On sait que, pour que les principes réagissent les uns sur les autres, il faut, indépendamment d'autres circonstances, qu'ils soient dans un certain état de solution ; or, en enlevant en partie, comme

Ayant placé sous l'une des cloches un godet contenant de l'eau de chaux, je remarquai qu'elle se troublait, et que conséquemment le fruit, comme dans les autres expériences, dégageait de l'acide carbonique lors de son altération.

Un fragment de chaux vive placé sous une autre cloche, dans l'intention d'absorber l'eau de végétation à mesure qu'elle s'échapperait du fruit, ne produisit d'autre effet que d'accélérer encore la dessiccation.

Ayant fait un très-grand nombre d'expériences qui avaient pour objet la conservation des fruits, personne plus que moi ne mit d'empressement à répéter l'expérience présentée comme décisive par M. Bérard, et qui consiste à les placer dans du gaz azote formé au moyen du protoxide de fer récemment obtenu. C'est à regret que je me trouve forcé de contester ce résultat, qui fut jugé alors d'une grande importance, puisque, d'après

---

dans l'expérience ci-dessus, l'air et l'eau d'un fruit, on diminue, il est vrai, l'état de solution des principes qui le composent; mais cet effet n'est pas seul produit; l'air et l'eau étant de véritables principes constituans du fruit, on ne peut les extraire qu'en détruisant en partie son organisation : on rapproche et confond, dans ce cas, des parties qui étaient isolées; on détruit le restant de vie végétative qu'il possédait encore, et on sollicite conséquemment les molécules à de nouvelles combinaisons. Il est naturel de penser toutefois que, si le fruit n'est pas mûr, on peut soustraire sans inconvénient toute l'eau de végétation qu'il contient; le défaut de solution s'oppose, dans ce cas, à la écomposition, et la dessiccation s'effectue.

le rapport, il devint la base d'une décision favorable. Dix années se sont écoulées depuis que ces expériences ont été faites, je n'ai pas ouï dire qu'on fût parvenu à conserver des fruits dans l'azote; je n'étais cependant pas seul intéressé à prouver la vérité du fait.

Je rapporterai quelques-unes de ces expériences et les modifications qu'elles m'ont suggérées. J'ai suspendu dans un bocal à olives, une pêche assez ferme, mais offrant cependant, sous le rapport de la couleur, l'apparence de la maturité. Son poids était de 80 grammes. La partie inférieure du bocal avait été préalablement enduite d'une couche assez épaisse de protoxide de fer hydraté et récemment préparé. Il fut promptement et soigneusement bouché. Je n'ai remarqué, les cinq ou six premiers jours, aucune altération; mais peu de temps après la partie de la pêche qui reposait sur le carton se trouva, ainsi que celui-ci, très-humide; la pêche s'était en outre affaissée par son propre poids. L'altération qu'elle offrait était particulière, et ne ressemblait nullement à celle qui se produit à l'air libre, comme je m'en suis assuré en la comparant avec une autre placée dans les circonstances ordinaires. Cette dernière était noire et couverte de moisissure, caractères que l'on ne remarquait pas dans l'autre. Quinze jours après, l'altération de la première avait sensiblement augmenté, mais elle conservait encore l'aspect d'une pêche, tandis que celle qui était à l'air libre n'offrait qu'une masse noire, moisie, informe, et dont le suc rougissait fortement le papier de tournesol. Il résulte de cette expérience que l'azote modifie l'altération, mais ne la suspend que très-imparfaitement.

Croyant devoir attribuer à l'humidité la prompte altération de la pêche précédente, j'en plaçai une autre dans les mêmes circonstances, avec cette différence que je mis dans le fond du bocal de la chaux vive en contact avec le protoxide de fer; il se produisit aussitôt un dégagement de chaleur assez considérable, et la pâte qui en résulta prit assez de solidité. Dix jours après, j'analysai le gaz, et je trouvai qu'il n'était encore que de l'azote. La pêche n'avait éprouvé aucune altération, elle n'était pas, comme la précédente, couverte d'humidité; enfin l'addition de la chaux, dans cette circonstance, me parut offrir quelque avantage, car l'altération fut moins prompte.

Le gaz hydrogène ne m'a pas paru tendre à la conservation des fruits.

De tous les gaz, c'est l'acide carbonique qui m'a présenté le plus de chances de succès. En effet, les fruits que j'y ai plongés présentaient encore, après un mois, un aspect assez satisfaisant; après ce temps, ils ne tardèrent pas à s'altérer; les raisins devinrent opaques, les poires se blessirent; enfin on remarqua, lors de l'ouverture des bocaux, tous les caractères de la fermentation alcoolique, que le gaz acide carbonique n'avait probablement fait que retarder.

Quelques expériences faites avec l'acide sulfureux m'avaient d'abord donné beaucoup d'espoir, mais il ne s'est pas réalisé. Les fruits soumis à son action, quoique assez satisfaisans sous le rapport de l'aspect, étaient loin de l'être sous celui de la saveur, qui était fade; je m'abstiendrai en conséquence de les rappeler.

La vapeur d'esprit-de-vin m'ayant offert, sous le rap-

port de la conservation des formes, des résultats avantageux, je crois devoir rapporter les expériences suivantes :

Deux poires suspendues dans un bocal contenant environ un vingtième de sa capacité d'esprit-de-vin, et conséquemment plongées dans une atmosphère chargée de vapeurs alcooliques, offrirent très-promptement les caractères du blessissement. L'alcool, qui d'abord marquait 36°, se trouva, quatre mois après, n'en plus marquer que 15°. Il s'était, comme on le voit, opéré une mutation entre l'eau de végétation des poires et l'alcool absolu. Elles n'étaient pas diminuées de volume ; elles paraissaient au contraire tuméfiées, et on remarquait des gouttelettes à leur surface.

Une grappe de raisin bien saine fut suspendue également dans la vapeur d'esprit-de-vin ; elle prit assez promptement un aspect particulier, les grains devinrent opaques et d'un brun clair, ils restèrent ainsi sans éprouver d'autre altération pendant plus de six mois. Le bocal ayant été ouvert après ce laps de temps, l'alcool se trouva affaibli comme dans l'expérience précédente, mais moins, car il marquait encore 20° ; le raisin était ferme, avait une saveur très-alcoolique et paraissait susceptible de se conserver ainsi indéfinîment.

Ce mode de conservation, qui paraît d'abord offrir peu d'intérêt, en présenterait peut-être davantage si on l'essayait pour la conservation des pièces anatomiques. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'il m'a parfaitement réussi, et qu'il m'a permis de conserver jusqu'à présent une poire (fig. 6) qui offre des caractères botaniques intéressans.

On doit conclure de ce qui précède, que les moyens employés jusqu'ici pour conserver les fruits ont eu peu de succès. En signalant les inconvéniens à éviter, peut-être serons-nous assez heureux pour mettre sur la voie.

Le premier consiste dans la pression qu'exerce le fruit sur lui-même par son propre poids (1); on conçoit en effet que si elle est sans inconvénient sur les fruits secs, les graines par exemple, il n'en est pas de même pour ceux à péricarpe charnu. Dans ceux-ci, la fibre ligneuse se déchire et permet conséquemment aux principes qui composent les sucs de réagir les uns sur les autres (2).

La variation dans la température offre aussi le plus grand obstacle à la conservation des fruits. On sait que les fruits se conservent beaucoup mieux dans les lieux où la température varie peu, et lorsqu'ils sont garantis de l'influence solaire.

Pour faire comprendre comment je conçois l'acte de la maturation, je crois utile de rappeler quelques phénomènes généraux de la végétation.

---

(1) Il est à remarquer que l'altération commence toujours par la partie du fruit sur laquelle il repose, à moins qu'il n'ait déjà reçu quelque impression. Si on touche même très-légèrement des pêches, on accélère leur pourriture.

(2) Le blessissement de certains fruits, les poires, les nèfles, par exemple, donne naissance non-seulement à de l'alcool, mais encore à de l'éther. Nous avons reconnu la présence de l'éther acétique dans des nèfles blessies; on connait d'ailleurs l'analogie d'odeur que présentent les pommes dites reinettes et l'éther nitrique.

On sait que le végétal, à l'aide d'une force qui nous est inconnue et à laquelle le fluide électrique (1) pourrait bien ne pas être étranger, puise dans la terre l'eau (2) chargée des substances solubles qui s'y trouvent, et qu'en se les appropriant, elle constitue la sève; celle-ci, par suite de cette action, circule dans le végétal, arrive aux feuilles où elle se trouve en contact avec l'air et la lumière; une partie de l'eau qui la compose est réduite en vapeur et se dissout dans l'air atmosphérique; l'autre partie se combine avec le carbone provenant de l'acide carbonique absorbé par les feuilles et décomposé dans leur tissu. La sève, dans cette opération, se transforme en un liquide visqueux essentiellement analogue aux gommes, incapable d'être absorbé par les pores environnans et qui reste entre le bois et l'écorce, où il s'est formé. Elle prend alors le nom de cambium (3). C'est

(1) Dans la germination, par exemple, l'électricité, en portant les principes hors de leur sphère d'attraction, favorise la combinaison de l'oxigène de l'air avec une portion du carbone de l'amidon pour former du sucre et du mucilage.

(2) Je n'ai pas besoin de parler de l'eau que les végétaux puisent dans l'atmosphère.

(3) (Note extraite de M. de Mirbel.) « Le cambium est un mucilage incolore, sans odeur et d'une saveur douce, semblable à celle de la gomme; il ne coule point dans des vaisseaux particuliers, il transsude à travers les membranes. Il se montre partout où doivent s'opérer de nouveaux développemens; et de même que l'on a dit que le sang était de la chair fluide (*), on pourrait dire aussi que le cambium est

(*) L'analogie serait peut-être plus complète si on le comparait à la lymphe; car la surabondance de ces deux fluides produit chez les animaux et les végétaux des effets morbifiques analogues.

le premier degré d'organisation, c'est la plus simple des matières organisées ; c'est le mucilage uniquement formé des élémens de l'eau et de carbone. Ce liquide visqueux, qui circule, comme nous l'avons dit, sous l'écorce et qui est destiné à l'entretenir, devient quelquefois trop abondant et s'épanche ; une partie de l'eau qu'il contient s'évapore, et il prend alors le nom de gomme. Lorsque le cercle vital n'est pas interrompu, il traverse les jeunes branches, le pédoncule, arrive dans l'ovaire et constitue le péricarpe. Dans ce trajet il est en partie modifié, il s'approprie l'oxigène de son eau de composition (1). Ce gaz se trouvant alors y prédominer, donne lieu à la formation des acides malique, sorbique, citrique ou tartrique, suivant les proportions ; car, comme j'ai eu occasion de le faire remarquer, les acides faibles ne sont, pour ainsi dire, que l'ébauche des autres. Il est vraisemblable qu'avec le secours de l'expérience, on parviendra plus tard à imiter les procédés de la nature et à voir que les acides qui s'offrent avec des propriétés différentes dans le même fruit, ne sont que des modifications des mêmes principes qui dépendent d'un état de maturité plus ou moins parfait et des différens change-

---

un tissu végétal fluide ; car tout porte à croire que ce mucilage contient déjà les linéamens d'une nouvelle organisation. » Il ajoute que la *gomme* n'est peut-être que du *cambium extravasé*.

(1) Il résulte des expériences d'Ingenhouz que les végétaux absorbent plus d'eau qu'ils n'en exhalent. Il est conséquemment vraisemblable qu'une partie est décomposée, et que ses principes constituans donnent lieu à de nouvelles combinaisons.

mens que les fruits éprouvent depuis le moment où ils se développent jusqu'à celui où ils abandonnent la branche.

Par suite du développement du fruit, la pellicule qui le recouvre s'amincit, acquiert de la transparence et permet à la lumière et à la chaleur d'exercer une influence plus marquée. C'est dans cette seconde période seulement que la maturation commence à s'effectuer, les acides une fois formés réagissent sur le cambium qui afflue dans le fruit, et aidés de la température, le transforment en matière sucrée. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'ils éprouvent de la part de la gélatine une espèce de saturation, et qu'ils disparaissent en grande partie à mesure que la maturation s'opère.

Pour donner plus de crédit à cette dernière assertion, je rapporterai une circonstance fort singulière que m'ont offerte mes expériences. De la pulpe d'abricots mûrs, saturée avec beaucoup de soin par une légère dissolution de soude caustique, perdait sa saveur sucrée à mesure que je saturais l'acide, et cela à un tel point que la saturation étant achevée, la saveur était devenue fade ou presque insipide, d'aigrelette et de sucrée qu'elle était. J'ajouterai cependant que cette pulpe ainsi saturée, convenablement évaporée, m'a donné au moyen de l'alcool un sirop d'une saveur assez franche; mais il est constant qu'à ne juger que par la saveur seule, il semblait que tout le sucre était disparu après la saturation. C'est peut-être ici le cas de dire que Rigby regarde le sucre comme un acide masqué.

Il est bien constant et j'ai souvent eu occasion de vérifier que la densité du suc s'accroît en même temps que

la matière sucrée augmente. Il résulte de ce fait que le cambium, qui, comme nous l'avons dit, afflue dans le fruit, ne contribue qu'indirectement à cette augmentation de densité. L'eau et la gélatine qui le constituent se séparent par suite de l'action de la température : la première est exhalée et forme l'eau de transpiration, et la seconde, livrée à l'action des acides, est transformée en matière sucrée.

On sait que pour obtenir de la gelée avec certains fruits, il ne faut pas les prendre dans un état de maturation trop avancé, parce qu'alors la gélatine a été convertie en matière sucrée. Une autre observation qui se rattache à la précédente, c'est que les confitures de groseilles, par exemple, ne forment une gelée bien consistante que lorsqu'on les laisse peu de temps sur le feu. Si elles y restent au contraire trop long-temps, on continue la maturation ; l'acide, devenu plus puissant par la soustraction d'une portion d'eau, favorisé d'ailleurs par la température, réagit sur la gélatine, et elles deviennent alors plus sucrées et moins gélatineuses.

Maintenant que nous avons fait entrevoir comment nous comprenons le phénomène de la maturation des fruits, nous allons tâcher de confirmer notre théorie en exposant une série de faits que nous regardons comme synthétiques. Ils prouvent que la nature est un guide sûr, et que, bien que nos moyens ne nous permettent de l'imiter que de loin, nous pouvons cependant quelquefois par induction découvrir ses secrets.

L'analogie qui existe entre la transformation de la fécule en sucre par les acides et les phénomènes de la maturation m'ayant frappé, j'ai tâché de la rendre plus

complète en imitant autant que possible dans mes recherches ce procédé de la nature. J'ai, dans la transformation de la fécule en sucre, remplacé l'acide sulfurique par des acides végétaux, la gélatine par des substances féculentes ou amylacées; j'ai varié la température et je suis parvenu à obtenir des résultats presque identiques. (On conçoit très-bien que je fais abstraction de l'arome.) Les phénomènes qui se passent dans les deux opérations étant semblables, j'espère démontrer que les conditions sont les mêmes; en effet, dans l'une, la maturation, il faut indispensablement la présence d'un ou plusieurs acides, d'une matière gélatineuse et d'une température qui, si elle n'est pas toujours très-élevée, exerce au moins son action assez long-temps. On sait que si la température est constamment basse, il n'y a pas de maturation. Dans l'autre opération, la conversion de la fécule en matière sucrée, il faut également la présence d'un acide (qui peut être végétal), de fécule ou d'amidon (1), d'une température qui peut être ou assez élevée et agir instantanément, ou faible et long-temps prolongée. Cette dernière condition est ici encore indispensable, car j'ai eu lieu de me convaincre, dans le grand nombre d'expériences que j'ai faites, que la conversion en matière sucrée était d'autant plus complète que la température avait été plus élevée. Ainsi, lorsque je suspendais à propos l'action de la chaleur, la conversion de la fécule en matière sucrée était incomplète, et je n'obtenais qu'une gélatine qui offrait toutes les pro-

(1) En variant la température, j'ai modifié ces substances, et je les ai converties en gélatine ou *gomme normale*.

priétés physiques de la gomme. Dans les deux opérations la formation du sucre est toujours précédée par celle de la gomme.

Pour rendre cette analogie plus sensible, je vais rapporter une de mes expériences, et je ferai passer sous vos yeux les produits qui en sont résultés, c'est-à-dire, la gélatine (ou gomme) et le sucre.

Après m'être assuré, comme je l'ai dit, que l'on pouvait substituer les acides végétaux aux acides minéraux, et convertir avec le même succès la fécule en matière sucrée, j'ai suspendu 500 grammes de fécule de pomme de terre dans 2,000 grammes d'eau; j'ai fait ensuite dissoudre 64 grammes d'acide tartrique dans 500 grammes d'eau, et j'ai introduit le tout dans un autoclave. La fécule en suspension a été versée peu à peu dans l'eau acidulée qui, bien qu'elle s'épaissît à chaque immersion, ne tardait cependant pas à reprendre de la fluidité. L'autoclave a été fermé et maintenu sur le feu pendant deux heures à une température de 125°. Après le refroidissement, la liqueur, qui marquait 12° à l'aéromètre, a été séparée en deux portions égales ; l'une immédiatement saturée avec du carbonate de chaux, filtrée et évaporée, a fourni un produit qui offrait toutes les propriétés physiques de la gomme. Cette matière à moitié refroidie, prise par portions et roulée dans les mains, présentait l'aspect de marrons de gomme, avec laquelle pouvait la faire confondre sa transparence, sa fracture conchoïde, sa grande solubilité dans l'eau d'où l'alcool la précipitait. L'autre partie de la solution, après avoir été introduite de nouveau dans l'autoclave, soumise à une température de 130° pendant encore deux heures, retirée du feu,

filtrée et évaporée, n'offrait plus l'aspect d'une solution gommeuse, mais bien celui du sirop de fécule, dont elle avait les propriétés. Placée à l'étuve, elle ne tarda pas à se prendre en une masse cristalline d'une saveur sucrée, fraîche, caractéristique des sirops de fécule et de raisin.

Je pourrais rapporter un grand nombre d'expériences qui se rattachent à la précédente; mais elles font partie d'autres recherches ayant pour objet d'examiner l'influence des acides sur les substances féculentes et amylacées.

D'après ces faits, je crois avoir suffisamment démontré la possibilité de convertir la fécule d'abord en gélatine, ensuite en matière sucrée, et avoir rendu plus évidente l'analogie qui existe entre la maturation des fruits et la conversion de la fécule en gélatine et en matière sucrée.

Une circonstance qui vient à l'appui de cette hypothèse, c'est qu'il n'est pas rare de trouver à la surface de certains fruits, des prunes, par exemple, des larmes de gomme (1). On conçoit très-bien que si le fruit avant sa maturité a été blessé par quelque corps étranger, une portion du cambium qu'il renfermait s'est échappée et

(1) Il est à remarquer que cette gomme repose sur une cicatrice qui par un filet ligneux se prolonge dans l'intérieur du fruit, à une profondeur variable. Le point d'insertion de ce filet, qui indique une blessure antérieure du sarcocarpe, pourrait peut-être marquer l'époque de la lésion, et conséquemment celle à laquelle la gomme a commencé à s'épancher.

J'ai récemment provoqué la formation de ces larmes en blessant, à l'aide d'une épine, des prunes qui n'avaient pas

n'a pu conséquemment être soumise à l'action des acides et être transformée en matière sucrée. Pour m'assurer de ce fait, et n'ayant pu me procurer une assez grande quantité de ces larmes pour les soumettre à l'expérience, j'ai pris de la gomme de pays (cambium extravasé de Mirbel). Je l'ai, comme la fécule, soumise à l'action d'un acide végétal (l'acide oxalique) dans la machine autoclave, et j'ai eu la satisfaction de la voir transformée avec la plus grande facilité en matière sucrée.

Je suis heureux de pouvoir m'appuyer de l'autorité imposante de Thomson, qui dit que « la gomme paraît susceptible d'être facilement convertie en sucre par le procédé de la végétation. »

On sait aussi que le sucre, auquel on soustrait au moyen du phosphure de chaux une portion de son oxigène, peut être ramené à un état qui se rapproche beaucoup de la gomme.

Ces deux principes, qui, d'après les analyses de MM. Thénard et Gay-Lussac, ne diffèrent point, semblent, comme on le voit, susceptibles, par des mutations de principes, d'acquérir des propriétés analogues. La gomme que j'ai obtenue et que je présente ne contenant aucun principe étranger, passe plus facilement qu'aucune autre à ces deux états.

---

atteint leur maturité, et j'ai eu la satisfaction de voir, comme je l'avais prévu, chaque petite plaie recouverte d'une larme de gomme. Lorsqu'au contraire la maturation était trop avancée, le fruit ne tardait pas à s'altérer dans la partie blessée, et le blessissement allait d'autant plus vite que la maturation approchait de son terme.

Je pense que c'est ici le cas de rappeler l'opinion de M. de Mirbel. « Il serait possible, dit ce savant botaniste, « que les gommes, telles que nous les connaissons, ne « fussent pas des principes purs, car elles n'ont pas des « propriétés physiques bien tranchantes, et si elles n'a- « vaient pas pour caractère générique de se transformer « en acide saccho-lactique (mucique), leur existence « comme principes immédiats serait très-douteuse. »

M. Robiquet, dont les conseils m'ont été si précieux dans le peu de travaux auxquels je me suis livré, ayant eu occasion d'examiner ce nouveau produit, a pensé qu'on pourrait le considérer comme étant la *gomme normale*. La propriété qu'a cette nouvelle substance de ne fournir que de l'acide oxalique lorsqu'on la traite par l'acide nitrique lui a fait supposer que les autres gommes, et particulièrement la gomme arabique, pourrait bien être formée de gomme normale et d'une substance qui lui serait étrangère, c'est à celle-ci que serait due la formation de l'acide mucique. Notre travail n'aura pas été sans fruit, si, comme nous l'espérons, il fournit à ce savant chimiste l'occasion de résoudre cette importante question.

Voulant toujours prendre la nature pour guide, et désirant, pour ainsi dire, employer ses moyens, j'ai fait une série d'expériences dont je ne rapporterai que ce qui suit pour ne pas dépasser les bornes que je me suis prescrites. J'ai, pour pousser aussi loin que possible l'analogie, et m'assurer si les résultats offriraient de l'identité, pris 4 onces de gelée de pommes dites *reinettes*, pure, c'est-à-dire, privée, par le lavage dans l'alcool, de la matière sucrée et de l'acide malique qui l'accompagnent. Elle a été dissoute dans 250 grammes d'eau

acidulée par 8 grammes d'acide oxalique : placée sur le feu et chauffée environ vingt minutes, cette gélatine a été dissoute en grande partie et convertie en matière sucrée. La solution, saturée et filtrée, avait une saveur sucrée, franche; étendue convenablement, elle n'a pas tardé à passer à la fermentation. La difficulté d'obtenir l'acide malique à un état de pureté satisfaisant m'a seule empêché de l'employer; je ne doute pas de sa similitude d'action, car je me suis assuré que tous les acides végétaux ont la même action sur la fécule et la gélatine; elle est seulement d'autant plus grande qu'ils sont plus puissans. L'expérience qui suit confirme cette assertion.

J'ai pris du suc de raisin encore vert, dans lequel conséquemment l'acidité prédominait et la saveur sucrée était nulle. Il donnait 5° à l'aréomètre et rougissait fortement le papier de tournesol; j'y ai ajouté une certaine quantité de fécule modifiée ou *gomme normale*. Après avoir chauffé assez long-temps, je suis parvenu à y développer assez de matière sucrée pour qu'il acquît la saveur sucrée du vin doux et qu'il passât à la fermentation.

Dans une autre expérience, ayant pour but de remplacer l'acide produit par l'acte de la végétation, du suc de raisin vert saturé par la craie ayant été filtré, j'y fis dissoudre de l'acide tartrique. Après une ébullition convenable pendant laquelle j'ajoutais l'eau de lavage du résidu de raisin à mesure que l'évaporation s'effectuait, j'ai séparé ce suc en deux parties; l'une a été mise à fermenter et a fourni les résultats ordinaires; l'autre a été saturée, filtrée et évaporée. Cette dernière a donné un sirop qui, décoloré par le charbon et clarifié avec des

blancs d'œufs, s'est comporté comme l'aurait fait une solution de sucre de canne. Refroidi, il n'a pas tardé à se prendre en masse et à présenter tous les caractères du sucre de raisin ordinaire.

Ces dernières expériences me portent à croire qu'il ne serait peut-être pas impossible d'apporter quelque amélioration dans la confection du vin, lorsque, comme l'année dernière, la saison aura été assez peu favorable pour que dans certaines localités on ait abandonné le raisin sur le cep, et que dans d'autres, comme il arrive trop souvent, on ait été obligé, pour rendre le vin potable, de l'altérer par l'addition de substances étrangères.

Cette supposition acquiert de la vraisemblance lorsqu'on considère que, dans la confection du vin cuit, l'évaporation favorise la réaction des acides sur la gélatine et la convertit en matière sucrée. La cuisson a, dans ce cas, pour effet de continuer, pour ainsi dire, la maturation. J'ai eu lieu de me convaincre que la proportion de matière sucrée développée était plus considérable après qu'avant l'évaporation, eu égard à la quantité d'eau soustraite. J'ai déjà eu l'occasion de rappeler une observation analogue, faite par M. Vauquelin, dans la confection des confitures de groseilles.

J'ai récemment fait des expériences qui, je l'espère, seront regardées comme concluantes. Convaincu, comme je crois l'avoir prouvé, que la maturation dans les fruits sucrés s'effectue par la réaction des acides sur la gélatine, j'ai, pour pousser aussi loin que possible l'analogie et m'assurer si les résultats offriraient quelque différence, préparé une solution gélatino-sucrée en traitant, comme je l'ai dit, la fécule par l'acide tartrique. Cette solution

a été ajoutée à parties égales en poids de raisin écrasé. Le mélange, qui marquait 10° à l'aréomètre, a été abandonné à lui-même, et n'a pas tardé à passer à la fermentation. La liqueur fermentée, soutirée deux jours après, ne marquait plus que 4°, et présentait tous les caractères d'un bon vin ordinaire.

L'expérience a été répétée en remplaçant totalement, mais cependant sans expression, le vin doux extrait de 50 kilogr. de raisin, par une égale quantité de solution gélatino-sucrée. La fermentation s'y est établie presque aussitôt. Le résultat offrait peu de différence avec celui dont il vient d'être parlé.

Enfin j'ai pris du marc de raisin exprimé, j'ai versé dessus une certaine quantité de la même solution (*gélatino-sucrée*), et il en est résulté, après quelques jours de fermentation, une boisson bien supérieure à la piquette ordinaire. On conçoit en effet que, par cette addition, on peut diminuer la proportion relative du tartre qui malheureusement se trouve en trop grande abondance dans les vins des environs de Paris, et améliorer conséquemment leur goût.

La solution gélatino-sucrée, dont il est parlé ci-dessus, qui se rapproche même, par la manière de l'obtenir, du suc gélatino-sucré, connu sous le nom de *vin doux*, peut être obtenue d'une manière beaucoup plus sensible et moins dispendieuse, en substituant l'acide sulfurique à l'acide tartrique. On a pris, à cet effet, 3 kil. de fécule, on a versé dessus avec précaution 1 kil. d'acide sulfurique concentré à 66°; on a agité pour éviter la carbonisation. Il en est résulté une pâte demi-transparente, grise, qui, étendue dans 7k. 500gr. d'eau

chaude, a été placée au bain-marie, et soumise à une chaleur de 60° pour favoriser encore la réaction et développer de la matière sucrée. Ce mélange, saturé et filtré, a fourni une solution gélatino-sucrée, presque incolore, et marquant 10° à l'aréomètre.

Si des expériences subséquentes sur de grandes masses laissaient entrevoir des résultats satisfaisans, on voit que rien ne serait plus facile que de modifier cette solution en variant simplement la température; on la rendrait plus ou moins sucrée ou gélatineuse, suivant que la nature des vins l'exigerait. Ainsi, par exemple, pour les vins du Midi, dans lesquels la matière sucrée est sur-abondante, on la rendrait plus gélatineuse; pour ceux des environs de Paris, on la rendrait plus sucrée. Dans quelques contrées du Midi et dans l'Archipel, la quantité de sucre est telle qu'on est obligé d'ajouter de l'eau avant la fermentation pour rendre le vin plus potable; la solution gommo-sucrée serait bien certainement plus avantageuse.

Je consignerai ici une observation qui n'est pas sans importance, puiqsue, si je ne m'abuse pas, elle résoud la question et confirme tout ce qui précède; je veux parler du dépôt qui se forme dans le suc de raisin non filtré, et qu'on suppose être une sorte de ferment. Ayant remarqué, dans les expériences que j'ai faites sur les sucs de fruits, et particulièrement sur ceux de raisin et de groseilles, que cette matière insoluble était moindre dans les sucs de ces fruits mûrs que dans ceux des premières récoltes, j'ai conclu qu'elle devait jouer un rôle important. Je cherchai en conséquence à reconnaître sa nature, après l'avoir, par des lavages successifs avec

de l'eau distillée, privée des substances solubles qui lui sont étrangères ; je l'ai traitée par l'iode, et je me suis convaincu que, si elle n'était pas de la fécule pure, elle était bien certainement cette substance dans un état de modification qui lui permettait encore de fournir une teinte bleue par l'addition de ce réactif. L'iode m'a indiqué sa présence dans le dépôt qui se forme dans le suc de raisin filtré et abandonné à lui-même. Enfin le même réactif l'a fait reconnaître dans la lie séparée des principes qui lui sont étrangers. Cette dernière circonstance pourra peut-être servir à expliquer la formation de la matière colorante renfermée dans la pellicule du raisin noir.

La fécule n'est donc pas aussi étrangère qu'on aurait pu le croire aux phénomènes de la maturation ; elle paraît même résister à l'action vitale et à la fermentation ; car non-seulement nous avons découvert sa présence dans la lie, mais encore dans la levure qui résulte de la fabrication de la bière.

Je ne terminerai pas sans rappeler l'opinion que j'ai déjà émise sur le blessissement. Cette altération n'est autre chose qu'une fermentation qui a toutes ses périodes. On y observe, comme dans cette analyse naturelle, le dégagement d'acide carbonique, la formation d'alcool et d'eau, une déperdition de poids qui résulte du dégagement d'acide carbonique, de l'évaporation d'une partie de l'eau qui préexiste et de celle qui se forme.

Il paraît que rien ne peut empêcher dans le fruit ce mouvement interne, car tous les moyens qui ont été employés à cet effet n'ont présenté que des résultats peu

satisfaisans. Je pense cependant que, si l'on parvenait à soustraire les fruits, comme je l'ai dit, à l'influence de la température, non-seulement on pourrait en obtenir d'heureux résultats pour leur conservation, mais encore pour celle des substances animales : ce qui me porte à le croire, c'est que l'altération est provoquée par les mêmes circonstances, qu'elle a la même marche, qu'elle se termine, dans les deux cas, par la transmutation des élémens qui, portés hors de leur sphère d'attraction, donnent lieu à la formation d'eau, de gaz, et à l'abandon d'une certaine quantité de carbone qui, comme on sait, prédomine dans les fibres végétale et animale.

RÉSUMÉ.

Les observations que nous avons exposées conduisent aux résultats suivans :

La maturation des fruits à péricarpes charnus s'opère par la réaction des principes qui entrent dans leur composition. Il est à présumer, comme nous l'avons dit, que la sève s'acidifie dans son passage des jeunes branches à l'ovaire, par suite de la décomposition de l'eau et de la fixation de l'oxigène. Des acides sont en conséquence formés, favorisés par l'action de la chaleur; ils réagissent sur la gélatine et la transforment en matière sucrée (1).

On doit distinguer deux époques dans l'existence du fruit : la première qui comprend son développement et

(1) Le sucre est regardé généralement comme étant une substance intermédiaire entre les mucilages ou gélatine et les acides végétaux, qui contient plus d'oxigène que les mucilages et moins que les acides.

la formation des principes qui entrent dans sa composition. Dans cette première période, il y a influence directe et nécessaire de la plante sur le fruit; son action sur l'air atmosphérique, comme l'a très-bien observé M. de Saussure, est la même que celle qu'exercent les feuilles; sa composition présente d'ailleurs avec celles-ci une grande analogie. La seconde comprend la maturation proprement dite; elle s'effectue par la réaction des principes, réaction que favorise la chaleur. Dans celle-ci, les phénomènes sont complètement indépendans de la végétation; le fruit éprouve, par suite de sa composition, de la part de la chaleur et de l'air (ce dernier considéré seulement comme milieu), une action qui lui fait parcourir les différens degrés de la maturation. Cette action est purement chimique, et la preuve, c'est que la plupart des fruits mûrissent détachés de l'arbre.

Toutefois, malgré le grand nombre d'expériences que nous avons faites sur les fruits fixés à l'arbre, nous devons avouer que cette partie de la question offre encore quelques points douteux en raison de la difficulté d'exécution. En effet, malgré le soin que nous avons apporté dans la composition des appareils, malgré les précautions que nous avons prises pour ne pas blesser les fruits, et surtout leurs pédoncules, nous restons convaincus que ce genre d'expérience ne peut se pratiquer sans mettre le fruit dans des conditions autres que celles où il se trouve placé par la nature, et conséquemment dans des circonstances peu favorables à son développement. Elles nous ont cependant permis de remarquer que les fruits fixés à l'arbre, comme ceux qui en sont séparés, développent à leurs propres dépens une grande quantité d'a-

cide carbonique ; nous avons remarqué en outre que la présence de l'oxigène de l'air n'était pas indispensable à la maturation, que la matière sucrée pouvait se former sans son concours. L'expérience que nous avons citée d'une pêche qui s'est développée sans qu'aucune communication existât entre elle et l'air extérieur en fournit la preuve. On sait d'ailleurs que le principe sucré n'a pas besoin de la présence de l'air pour se former, car on le trouve dans diverses parties des plantes qui ne paraissent pas être soumises directement à son influence ; ainsi on le rencontre dans certaines racines, telles que la betterave, la carotte, le navet ; dans des bulbes, tels que certaines espèces d'ognons ; dans des tiges, telles que celles de la canne et de l'érable à sucre.

Nous avons signalé les essais faits tant par M. Bérard que par nous, pour conserver les fruits ; on a vu le peu de succès qui en est résulté. La nature semble s'être plu à contrarier tous les efforts tentés dans ce but ; elle a, pour ainsi dire, accumulé les moyens d'altération. En effet, la délicatesse de leur tissu, leur masse, la grande quantité d'humidité qu'ils contiennent, l'influence qu'exerce sur eux la température et peut-être, comme nous l'avons dit, l'électricité, toutes ces circonstances tendent à y développer un mouvement de fermentation que l'action de l'air favorise et qui se termine par le blessissement et la destruction complète du péricarpe.

Nous avons fait remarquer l'analogie qu'offrent entre elles la maturation des fruits et la conversion de la fécule en sucre. Nous l'avons rendue plus complète en indiquant les expériences que nous avons faites sur la fécule,

expériences qui nous ont fait découvrir un état particulier de cette substance, qui acquiert alors des propriétés qui la rapprochent singulièrement de la gélatine et de la gomme. Nous en avons conclu que, puisqu'il était possible de convertir la fécule en gélatine et celle-ci en matière sucrée, il n'était pas invraisemblable que les mêmes phénomènes se produisissent dans l'acte de la maturation, surtout si l'on considère qu'indépendamment de l'analogie des principes, la température joue dans les deux opérations un rôle très-important. Cette manière d'envisager la question a été, autant que nous l'avons pu, basée sur des expériences, et nous avons été assez heureux pour la faire concorder avec l'opinion de divers physiologistes justement célèbres. Si nous obtenons le suffrage de l'Académie, nous n'aurons, pour ainsi dire, fait que confirmer ce qu'ils ont entrevu.

Recherches *sur les matières organiques azotées, dites* neutres.

Par MM. Henry fils et Plisson.

(Lues à l'Institut le 6 décembre 1830.)

DEUXIÈME MÉMOIRE.

1°. *De l'Oxamide.*

Depuis la monographie de l'asparagine que nous avons eu l'honneur de vous présenter, nous avons recherché de toutes parts des preuves nouvelles qui fussent capables

d'établir encore mieux la loi à laquelle nous avions été conduits par l'étude de cette intéressante substance.

En regardant autour de nous et en méditant sur les réactions chimiques qui pourraient seconder nos vues, nous avons été bientôt frappés du secours que pourrait nous donner l'oxamide, corps dont la découverte toute récente est due à l'esprit observateur de M. Dumas.

Vous savez en effet, Messieurs, d'après l'histoire qui a été tracée de cette substance, qu'elle produit, à l'aide de la chaleur, par son contact avec l'acide sulfurique concentré, du sulfate d'ammoniaque et un mélange d'acide carbonique et d'oxide de carbone dans le rapport de 1 : 1, c'est-à-dire dans les proportions nécessaires pour constituer l'acide oxalique anhydre, tandis que par la potasse caustique hydratée, elle fournit de l'ammoniaque et un sel de potasse dont l'acide, facile à retirer par un sel de plomb et l'hydrogène sulfuré, s'est trouvé être de l'acide oxalique.

Nous avons reconnu, ainsi que l'analogie le voulait, que les autres alcalis se comportaient de la même manière.

L'ammoniaque liquide, quelque extraordinaire que cela puisse paraître, peut aussi faire passer l'oxamide à l'état d'oxalate d'ammoniaque, même à la température de l'air ambiant. Après quelques jours de contact entre les deux corps, on remarque que celui qui est insoluble s'est dissous après avoir subi le changement que nous venons d'énoncer.

Pour que ces expériences pussent s'appliquer sans aucune objection à notre loi, il aurait fallu qu'on eût retiré de l'oxamide de l'acide oxalique en substance, au moins à l'aide d'un acide, le sulfurique, par exemple;

car, bien que cet acide minéral ait produit de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique en volumes égaux, rien ne prouve, aujourd'hui surtout, qu'aucune substance autre que l'acide oxalique ne peut se résoudre en ces mêmes corps gazeux, soit qu'elle se compose des mêmes élémens dans les mêmes proportions avec un mode différent d'agrégation moléculaire, comme nous en avons des exemples bien sensibles dans le cyanite d'ammoniaque hydraté et l'urée, qui tous deux sont également représentés par $H^2 C^4 AZ^4 O^2$, dans les acides tartrique et racémique ou paratartrique, dont le signe commun est $H^5 C^8 O^5$, et dans d'autres corps isomères (salicine et éther acétique); soit encore qu'elle puisse contenir une quantité d'hydrogène et d'oxigène, dans le rapport assigné pour l'eau, plus ou moins grande que celle qui existe dans l'acide oxalique, ainsi que nous le prouvent, d'une part, l'alcool $H^8 C^8 + 2\dot{H}^2$ et l'éther $H^8 C^8 + \dot{H}^2$, et de l'autre, le sucre de canne $H^{16} C^{24} O^8 + 2\dot{H}^2$ et le sucre de raisin $H^{16} C^{24} O^8 + \dot{H}^2$, etc., etc.

Ce résultat n'ayant point été obtenu, nous nous sommes mis à examiner d'une manière générale l'action des acides sur l'oxamide. Nos expériences ont été des plus satisfaisantes; elles n'ont pas tardé à nous faire reconnaître que les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique affaiblis déterminaient bientôt la formation d'acide oxalique, lequel disputait à ses générateurs l'ammoniaque dont la naissance venait d'accompagner la sienne. Rien n'est si simple que d'isoler l'acide oxalique formé dans ces circonstances. Nous avons aussi constaté que l'acide tartrique, chimiquement pur, et, ce qui est plus étonnant, que l'acide oxalique lui-même

donnaient lieu assez promptement aussi à de semblables résultats.

L'acide acétique concentré, chauffé sur un vingt-cinquième de son poids d'oxamide, s'est volatilisé sans avoir apporté aucun changement dans la constitution de cette substance. Il est probable que les acides plus faibles ne se comporteraient pas autrement; cette probabilité doit même se changer en certitude, lorsque ces acides plus faibles n'auront pas plus de fixité que l'acide acétique.

Dans cet exposé, on voit qu'il y a des acides capables d'agir de plusieurs manières sur l'oxamide; les acides sulfurique, nitrique affaiblis déterminent la formation des deux composans de l'oxalate d'ammoniaque; un excès d'acide nitrique fort fournit ceux du carbonate ammoniacal, et l'acide sulfurique concentré produit de l'ammoniaque, plus de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone. Si nous rappelons que l'acide sulfurique concentré est converti à chaud en acide sulfureux par l'asparagine, et qu'il peut se produire alors un acide analogue au sulfovinique, il deviendra clair que l'acide sulfurique peut avoir au moins trois actions différentes et bien distinctes sur les matières animales.

L'analyse de l'oxamide effectuée par l'oxide de cuivre, l'acide sulfurique et la potasse, paraît si évidente, que nous avons regardé tout-à-fait inutile de la répéter; mais nous avons cru que nous ajouterions un nouveau degré d'intérêt à cette analyse, en même temps que nous fournirions une confirmation plus entière de notre opinion, en déterminant par l'expérience les quantités d'acide oxalique en substance que donne l'oxamide

quand on la traite par les alcalis et par les acides, résultat auquel M. Dumas n'a point tenté de parvenir.

D'après ce chimiste, 100 parties d'oxamide sont formées de

4 atomes d'hydrogène...	25	4,54.
4 atomes de carbone....	150,66	27,08.
2 atomes d'azote.......	177,02	32,02.
2 atomes d'oxigène.....	200	36,36.
	552,68	100,00.

De telle sorte que, en y ajoutant 2 volumes de vapeur d'eau, on la convertit en carbonite d'ammoniaque de M. Dœbereiner.

$C^4 O^3$......	450,66	81,30.
$H^6 AZ^2$...	214,52	38,70.
	665,18	120,00.

Si l'on ajoute une nouvelle proportion d'eau à ce carbonite, on le transforme en hydrocarbonate de M. Dulong.

$H^2 C^4 O^4$.....	563,16	101,89.
$H^6 AZ^2$.....	214,52	38,81.
	777,68	140,70.

On voit donc que nous aurions dû trouver 102 parties d'acide oxalique; nos expériences nous ayant donné un peu plus, nous avons pensé que la différence tenait au mode que nous avons suivi (la pesée), et que notre but était atteint.

L'oxamide étant venue pleinement confirmer les deux

premiers articles de notre loi, l'action des acides et des alcalis sur les matières animales, nous avons voulu également vérifier le troisième, savoir, l'action de l'eau sur la même substance.

Pour cela, nous avons abandonné de l'oxamide dans de l'eau distillée à une température estiviale pendant quinze jours. Ce temps écoulé, nous n'avons remarqué aucun changement; la liqueur ne contenait pas d'ammoniaque; à peine a-t-elle laissé un résidu par l'évaporation. Cette imputrescibilité de l'oxamide doit être particulièrement rapportée à son insolubilité : nous avons trouvé que cette substance exigeait, pour se dissoudre, environ 10,000 parties d'eau à la température ordinaire.

Nous avons jugé que nous ferions cesser cette stabilité des élémens de l'oxamide par une longue ébullition dans l'eau; cette opération n'a pas été favorable à notre attente. Pénétrés cependant que cette substance, qui nous avait donné des gages certains de soumission à notre loi, ne pouvait s'en écarter dans cette occasion, nous avons eu recours, pour nous en convaincre les premiers, à une haute température et à une forte pression. Nous avons eu la satisfaction de voir que, par ce moyen, l'oxamide, au milieu de l'eau, produisait les phénomènes dont le développement était pour nous d'un intérêt si majeur. La température employée était à peu près de 224° sous une pression de 24 atmosphères.

L'eau dont on avait fait usage pour cette expérience, évaporée, était acide; elle dégageait de l'ammoniaque par l'hydrate de protoxide de plomb et précipitait abondamment par les sels de chaux; on ne pouvait donc pas

se méprendre. Pour l'explication de tous ces faits, nous ne reviendrons pas sur ce que nous avons dit dans notre premier Mémoire, auquel le lecteur est prié de se reporter.

2°. *Du deutoxide d'azote et du cyanogène.*

Le deutoxide d'azote peut aussi nous fournir des réactions en notre faveur. M. Bussy, dans une Note qu'il vient de publier pour remplir une lacune que lui avait présentée la préparation de l'acide sulfurique, a démontré que l'acide $\overset{\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$ nitreux (hyponitreux, pernitreux) obtenu par M. Gay-Lussac, en mettant sous une cloche les alcalis liquides avec un mélange de deutoxide d'azote et d'oxigène, pouvait également s'obtenir en introduisant ces deux gaz dans un tube rempli d'acide sulfurique concentré. Cette action est donc conforme à nos vues; nous pensons que l'eau seule pourrait la déterminer, si les élémens de l'acide $\overset{\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$ pouvaient se maintenir réunis en sa présence, surtout si cet acide avait une grande affinité pour elle.

N'est-il pas possible, d'après cela, que l'acide nitrique à travers lequel on fait passer du deutoxide d'azote, lui cède une proportion d'oxigène à laquelle il tient si peu, et agisse sur ce gaz, comme l'acide sulfurique, accompagné d'oxigène?

Dans ce cas, deux proportions d'acide nitrique $2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$ se convertiraient en $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$ (1), et en deux proportions

(1) Cette combinaison $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$, équivalente à deux proportions d'acide hyponitrique $2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$, a été proposée par

d'oxigène qui formeraient deux autres proportions de $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$ $\overset{\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$ en s'unissant avec deux proportions de deutoxide d'azote et deux proportions d'acide nitrique.

Nous devons encore ajouter ici que M. Gay-Lussac ayant produit l'acide nitreux $\overset{\cdot\cdot\cdot}{A}Z^2$ par un contact prolongé du deutoxide d'azote seul avec une forte dissolution de potasse caustique, il se peut que nous parvenions au même résultat en substituant l'acide sulfurique concentré à la potasse. Nous venons de commencer l'expérience, nous reviendrons sur les résultats (1).

Ces rapprochemens curieux, qui semblent étendre nos vues au règne inorganique azoté, se comprendront aisément si l'on veut considérer le deutoxide d'azote comme une matière animale dont la composition serait très-simple. S'il en était ainsi, nous aurions l'espérance de voir un jour que notre loi préside sans doute aux décompositions si obscures que nous présentent le cyanogène et plusieurs de ses dérivés dans leur contact avec l'eau et les alcalis.

Davy, et acceptée par M. Berzélius et plusieurs autres chimistes.

Cette opinion, comme on le sait, est fondée sur ce que l'acide hyponitrique ne peut s'unir aux bases.

(1) Depuis la lecture de ce travail, nous avons remarqué d'abord une absorption assez prompte et fort sensible, et, au bout de deux mois, la formation de cristaux lamelleux blancs, tout-à-fait semblables à ceux qui se produisent par le contact des acides sulfureux et hyponitrique, sous l'influence de la vapeur d'eau. Il nous sera bientôt possible de les examiner, ainsi que le gaz restant dans l'appareil, et qui doit être du protoxide d'azote.

3°. *De la matière cristallisable de la moutarde blanche (sulfo-sinapisine).*

Cette substance, découverte par l'un de nous il y a quelques années, et désignée à tort alors sous le nom d'*acide sulfosinapique*, vient d'être l'objet d'un examen plus approfondi qui a conduit à considérer cette matière comme un composé organique neutre dont on peut facilement représenter la composition élémentaire par les élémens du sulfo-cyanogène et d'une substance organique ternaire en proportion définie.

Nous trouvons emcore ici une application de notre loi dans la manière dont ce corps se comporte avec certains acides et oxides métalliques, et aussi avec l'eau, en produisant sous leur influence la formation très-évidente de l'acide sulfo-cyanique qui se dégage ou reste à l'état de combinaison avec les bases employées.

4°. *De la matière détonante provenant de l'action nitrique sur les matières animales.*

Cette matière, d'après ce que nous avons dit, doit toujours être composée de nitrate d'ammoniaque (sel qu'on peut considérer comme un salpêtre) seul ou mêlé avec des substances variables, selon la nature des corps employés : ainsi avec l'urée on n'obtiendra que du nitrate d'ammoniaque ; c'est encore ce sel seul que l'on produira en chauffant l'oxamide avec un excès d'acide nitrique ; mais si l'on prend un excès d'oxamide, on aura un mélange de nitrate et d'oxalate d'ammoniaque ; avec l'asparagine, le nitrate se trouvera accompagné d'aspartate ammoniacal. Si les matières animales traitées

par l'acide nitrique fournissent des graisses, on pourra rencontrer dans le composé détonant de petites quantités d'acides gras, etc.

En dernier résultat, ce composé détonant ne sera à nos yeux qu'un mélange de nitrate d'ammoniaque et d'autres substances dont la nature pourra varier encore quand l'acide nitrique agira comme comburant.

Dans toutes les expériences que nous venons de rapporter, nous nous sommes trouvés dans la nécessité d'adjoindre l'eau aux acides et aux alcalis; de là on pourrait présumer que ces derniers corps n'agissent que par la puissance du premier. Nous croyons détruire ce point de doute qu'on pourrait élever par cette observation constante que nous avons faite : l'eau seule est lente; les acides et les alcalis sont au contraire plus ou moins prompts à produire le même effet. Nous admettons donc volontiers que les trois agens chimiques dont nous venons de parler possèdent isolément en eux-mêmes la même propriété, et que l'eau, quoique indispensable à l'action des acides et des alcalis, peut cependant être regardée comme tout-à-fait étrangère à cette action, ou plus clairement, que l'eau n'assisterait aux métamorphoses des corps par les acides et les alcalis que pour permettre à leurs molécules de rouler facilement les unes sur les autres; tout autre liquide dissolvant pourrait jouer le même rôle; sa présence ne serait donc véritablement indispensable qu'autant qu'il devrait y avoir fixation d'une partie de ses élémens : exemple, oxamide, etc.

ANALYSE *des séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du lundi 7 février 1831.

M. Ermann fils, de Berlin, adresse les observations qu'il a faites pendant l'aurore boréale du 7 janvier dernier. (M. Arago en rendra compte.)

M. Civiale fait part à l'Académie des succès qu'un chirurgien, nommé M. Martin, a obtenus à Bagdad en 1827 et 1828, en traitant des calculeux par sa méthode. M. Martin a fait douze opérations de lithotritie; un seul malade a succombé ; c'était un enfant très-jeune.

M. Vamare Piquot transmet quelques détails sur des matières colorantes qu'il avait déjà déposées au Secrétariat, et dont une Commission, composée de MM. Darcet, Chevreul et Sérullas, était chargée de faire l'examen.

M. Andrieux demande que l'Académie se fasse rendre compte des appareils électriques et galvaniques qu'il emploie comme moyens thérapeutiques. MM. Magendie et Savart sont nommés commissaires.

M. Jeanneret-Perrot écrit qu'il a découvert dans les Alpes une plante à l'aide de laquelle on peut guérir les maladies de poitrine.

M. Fabien-Pillet adresse quelques vues sur les moyens de combattre ou du moins d'affaiblir les effets du *cholera-morbus*. MM. Ampère, Magendie et Serres les examineront.

M. Héricart de Thury fait part de diverses circonstances remarquables dont la sortie de l'eau a été accom-

pagnée dans le puits artésien nouvellement foré à Tours.

M. Dulong lit une lettre de M. Berzélius, concernant un nouveau métal nommé *vanadium*, que M. Sefström vient de découvrir dans une espèce particulière de mine de fer.

M. Cordier présente, de la part de M. Girardin, professeur de chimie à Rouen, un ouvrage que ce savant a publié, intitulé : *Considérations générales sur les volcans.*

M. Lacroix rend un compte verbal favorable de la nouvelle carte du comté de Mayo, en Irlande, que M. Bald vient de faire paraître.

M. Sylvestre fait le rapport verbal dont il avait été chargé sur un Mémoire de M. Payen, intitulé : *Notice sur les moyens d'utiliser toutes les parties des animaux morts dans les campagnes.*

L'Académie procède au scrutin pour la nomination d'un candidat à la place de professeur vacante au Collége de France. Le nombre des membres votans est de 47 ; M. Magendie obtient 46 suffrages et M. de Mercy *un.*

M. Flourens lit un Mémoire intitulé : *Expériences sur l'action qu'exercent certaines substances lorsqu'elles sont immédiatement appliquées sur les différentes parties du cerveau.*

M. Lassis lit des Considérations sur les véritables causes de l'épidémie qui règne actuellement en Russie.

Le secrétaire donne aussi lecture d'une longue lettre de M. Martin Darbel sur l'épidémie de Moscou.

Séance du lundi 14 février.

Le Ministre de la Guerre demande à l'Académie de lui présenter un candidat pour la chaire d'analyse et de mécanique vacante à l'Ecole polytechnique. La Section de géométrie est invitée à faire un rapport à ce sujet.

M. Sollier adresse un Mémoire sur le vol aérien, dont MM. Ampère et Navier feront l'examen.

M. Tarbé des Sablons adresse quelques observations sur les nouvelles monnaies d'or.

M. Lassis adresse diverses remarques sur la lettre lue à la séance précédente, concernant la maladie de Russie.

M. Peyré adresse un Mémoire sur quelques phénomènes de la vision. MM. Biot et Savart en rendront compte.

M. Arago communique une lettre de M. de Humboldt. Cette lettre est relative à diverses observations astronomiques, et principalement à la figure des taches de mars, déterminée par M. Guillaume Beer. Il présente un globe où ces taches sont représentées.

M. Moreau de Jonnès lit quelques observations en réponse à ce qui le concerne dans la lettre écrite de Moscou sur le *cholera-morbus*, et lue à la séance dernière.

M. Lacroix fait un rapport verbal favorable sur les cartes lithographiées de M. Jobart.

MM. Portal, Boyer et Larrey rendent un compte avantageux du Mémoire de M. Velpeau relatif à l'acupuncture des artères. Les conclusions de ce rapport sont adoptées par l'Académie.

M. Geoffroy Saint-Hilaire lit un Mémoire sur les bas-

reliefs du temple de Jupiter Olympien, dans leurs rapports avec l'histoire naturelle.

On lit les observations que M. Tarbé des Sablons avait adressées dans la séance précédente, sur les nouvelles monnaies d'or : elles sont renvoyées à la Commission déjà nommée pour le Mémoire relatif aux dimensions de ces pièces.

Séance du lundi 21 février.

M. Auguste Comte demande à être porté sur la liste des candidats à la place de professeur d'analyse et de mécanique vacante à l'Ecole polytechnique. Cette lettre est renvoyée à la Section de géométrie.

M. Barailon adresse un Mémoire sur des méthodes nouvelles pour former les puissances et extraire les racines. MM. Ampère et Navier sont nommés commissaires.

M. Jeanneret Perrot transmet de nouveaux détails sur les plantes des Alpes qui lui semblent propres à guérir les maladies de poitrine.

M. Piorry envoie quelques Considérations manuscrites concernant les ouvrages qu'il avait présentés dans la dernière séance pour les prix Montyon. La lettre de M. Piorry est renvoyée aux Commissions de physiologie et de médecine.

Le Ministre de la Guerre demande à l'Académie de lui présenter un candidat à la chaire de physique actuellement vacante à l'Ecole polytechnique par la nomination de M. Dulong à la place d'inspecteur des études. La Section de physique est invitée à procéder à cette présentation le plus tôt possible.

M. Geoffroy Saint-Hilaire dépose, pour être imprimés dans le prochain volume de l'Académie, les deux Mémoires lus par lui les 4 et 11 octobre dernier, sur le prétendu crocodile fossile de Caen, et dont il a formé le genre *teleosaurus*. M. Geoffroy annonce que la presque totalité des organes de l'animal est maintenant connue. Les pieds de devant sont de beaucoup les plus courts; le ventre a un plastron formé par des rangées de six écailles. M. Geoffroy cite les personnes qui, par amour pour la science, ont fait exécuter les travaux dispendieux auxquels il a fallu se livrer pour extraire les diverses parties du *teleosaurus*.

M. Thenard, au nom d'une Commission, lit un rapport sur le Mémoire de M. Couverchel relatif à la maturation des fruits qui fait partie de ce Cahier.

Le même membre rend ensuite un compte verbal d'un travail de M. Bussy concernant le radical métallique de la magnésie, et d'un Mémoire de M. Dumas relatif à l'oxamide.

M. Poisson lit la préface de l'ouvrage qu'il fait maintenant imprimer, sur les tubes capillaires. (Nous l'avons publiée.)

On lit un Mémoire de M. Vallot, de Dijon, sur plusieurs larves de coléoptères.

Séance du lundi 28 février.

M. Lemerie adresse des Considérations sur la fièvre qui règne aux environs de Berlin, et demande qu'une Commission soit nommée pour l'entendre. Sa lettre est renvoyée à la Commission chargée de ce qui concerne l'épidémie de Moscou, et qui est composée de

MM. Portal, Duméril, Magendie, Dupuytren et Serres.

On renvoie à la même Commission une lettre du Conseil temporaire de médecine de Moscou, adressée à l'Académie; et une autre adressée à l'un des secrétaires, par M. Marcus.

M. Beltrami redemande les manuscrits mexicains et autres objets du Mexique qu'il a présentés à l'Académie. Il annonce avoir observé un lézard à deux têtes, qui a vécu pendant quelque temps. On le priera d'envoyer les détails de ses observations.

M. Corsin, docteur en médecine, transmet une lettre qu'il a reçue de Moscou, sur le *cholera-morbus*. On reçoit aussi une lettre de M. Darbel; un Mémoire de M. Loder, et une lettre de M. Jahnichen, toujours sur le même sujet. Cette dernière lettre a surtout pour objet d'établir que le *cholera-morbus* n'est pas contagieux. M. Moreau de Jonnès déclare qu'il est prêt à soumettre à l'Académie les documens sur lesquels il a soutenu dans son rapport une opinion contraire.

M. Colombot, médecin à Chaumont (Haute-Marne), adresse une sixième observation sur une luxation réduite par la mérotropie. Sa lettre est renvoyée à la Commission chargée d'examiner les observations précédentes.

M. de Humboldt présente des échantillons du nouveau métal découvert par M. Sefström. Ce métal avait été signalé autrefois par M. del Rio, à Mexico, dans une mine de plomb; et M. Wholler a constaté récemment que la découverte était réelle, quoique dans le temps elle eût été contredite par M. Collet-Descotils.

M. Fabré-Palaprat lit un Mémoire sur le galvanisme

appliqué à la médecine. MM. Magendie, Savart et Becquerel sont nommés commissaires.

La Section de géométrie présente, en comité secret, pour la chaire d'analyse et de mécanique, vacante à l'Ecole polytechnique, MM. Navier, Coriolis et Duhamel. Elle fait connaître les titres de ces candidats.

La Section de physique présente, pour la chaire de physique de cette même école, M. Pouillet, et ensuite, par ordre alphabétique, MM. Babinet, de Montférand, Despretz, Lechevalier et Lehot.

Les élections auront lieu à la séance prochaine.

Expériences *sur l'Acide gallique.*

Par Mr Henri Braconnot,
Correspondant de l'Institut.

En indiquant un moyen fort simple pour se procurer abondamment de l'acide gallique, j'ai pensé que, ainsi obtenu, il pouvait être considéré comme parfaitement dégagé de matières étrangères, puisqu'il est très-blanc et ne précipite point la gélatine. M. Berzélius admet, au contraire, qu'on n'obtient d'acide gallique pur que par la sublimation, et que l'acide fourni par la voie humide contient une quantité assez considérable de tannin combiné chimiquement avec lui. Afin de vérifier jusqu'à quel point l'assertion de cet illustre chimiste était fondée, j'ai cru devoir faire quelques expériences comparatives sur les deux acides obtenus, l'un par mon procédé, et l'autre par la sublimation. Elles m'ont con-

duit à les envisager comme deux corps distincts. Je conserverai donc au premier le nom d'*acide gallique pur*, et je propose d'appeler le second *acide pyrogallique*.

De l'acide gallique très-blanc, ne donnant aucun indice de tannin avec la colle de poisson, a été exposé à une chaleur insuffisante pour produire un sublimé; il s'est résout en un liquide brun qui a cristallisé en refroidissant; il contenait en effet beaucoup d'acide gallique, plus une matière brune qui a précipité abondamment la colle de poisson.

Trente grammes d'acide gallique préalablement bien desséché ont été chauffés graduellement dans un appareil convenable pour obtenir l'acide sublimé; celui-ci ne pesait que trois grammes et demi, il était très-blanc, et cependant sa dissolution dans l'eau précipitait la colle animale. Le résidu de cette sublimation, redissous dans l'eau, a donné une liqueur brune qui a pris une teinte beaucoup plus foncée avec le sulfate de fer peroxidé, et une couleur d'un noir bleuâtre avec le proto-sulfate de fer, caractères qui, comme nous le verrons, indiquent encore la présence de l'acide pyrogallique, mais sans indice d'acide gallique : au reste, la même liqueur brune était précipitée abondamment en une masse glutineuse, élastique, par la colle de poisson. Ellé contenait donc une sorte de tannin différent de celuī qui est contenu dans la noix de galle. Je crois pouvoir inférer de ces résultats que la chaleur, en agissant sur l'acide gallique, détermine ses élémens à s'unir dans un autre ordre pour donner naissance à une matière tannante et à de l'acide pyrogallique.

Cet acide sublimé offre des caractères qui ne permettent point de le confondre avec l'acide gallique ordinaire, comme l'avait déjà fait observer M. Bouillon-Lagrange.

Suivant M. Berzélius, il ne rougit pas le papier de tournesol ; j'ai cependant constamment remarqué le contraire. Soupçonnant que cet effet pouvait être dû à la matière tannante qu'il retient, je suis, à la vérité, parvenu à l'en séparer par le moyen du deutoxide d'étain ; mais il rougissait encore sensiblement le papier de tournesol, beaucoup moins sans doute que l'acide gallique.

La saveur de l'acide pyrogallique est fraîche et amère. Je me suis assuré qu'il ne lui faut tout au plus que deux parties et un quart d'eau à $+ 13°$ c. pour le dissoudre, tandis que l'acide gallique en exige 100 parties à la même température, ce qui est bien différent de la quantité indiquée dans les ouvrages de chimie, lesquels admettent sans doute, d'après l'autorité de Schéele, que l'acide gallique ne demande que vingt-quatre parties d'eau froide pour se dissoudre ; d'où il faut conclure que l'acide employé était très-impur.

L'acide pyrogallique, sublimé une seconde fois, se décompose en grande partie en laissant pour résidu une matière tannante ou du charbon.

Il est soluble dans l'éther, ainsi que l'acide gallique.

La dissolution d'acide pyrogallique dans l'eau est parfaitement incolore ; mais, exposée à l'air, elle se colore peu à peu, et finit par déposer une matière brune ayant les propriétés de l'ulmine, qui augmente de plus en plus à mesure qu'on renouvelle l'eau dissipée par l'évaporation, jusqu'à ce qu'enfin l'acide soit entiè-

rement décomposé, ce qui a lieu au bout de quelques jours.

Si on verse du sulfate de fer peroxidé dans une dissolution d'acide pyrogallique, celui-ci est instantanément décomposé par l'oxigène du peroxide de fer, qui passe à l'état de protoxide. Il en résulte une liqueur brune très-foncée, laquelle, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit une quantité remarquable de cristaux transparens incolores, que l'on peut facilement séparer d'une matière brune par l'alcool; ces cristaux sont du sulfate de fer protoxidé. La dissolution alcoolique brune ne contient plus de fer : évaporée à une douce chaleur, elle laisse un résidu fendillé, lequel, repris par l'eau, produit une liqueur brune très-aigre et astringente, qui contient en effet de l'acide sulfurique libre, et une matière tannante précipitant abondamment la colle de poisson.

Le sulfate de fer protoxidé produit, dans la dissolution d'acide pyrogallique, une liqueur d'un bleu noirâtre. Si dans la dissolution aqueuse du même acide on n'ajoute que très-peu de sulfate de fer peroxidé pour ne décomposer qu'une partie de l'acide, et qu'on abandonne ensuite le mélange à lui-même, le sulfate de fer protoxidé qui se produit y détermine une couleur bleu-noirâtre.

Ces réactifs se comportent d'une tout autre manière avec l'acide gallique; car on sait que les sels de fer peroxidés donnent constamment avec lui une belle couleur bleue, tandis que les sels ferrugineux protoxidés ne produisent aucun changement.

Lorsqu'on verse du nitrate d'argent ou du nitrate de

mercure protoxidé dans la dissolution aqueuse d'acide pyrogallique, tout le métal se précipite instantanément à l'état métallique.

Une dissolution saturée d'acide gallique pur dans l'eau froide n'est point troublée par le nitrate d'argent; ce n'est que quelque temps après qu'elle brunit et dépose de l'argent revivifié. Avec le nitrate de mercure protoxidé, elle donne un précipité jaune-orangé, qui passe peu à peu au vert sale.

L'acide pyrogallique, chauffé légèrement avec de l'acide sulfurique concentré, n'offre point de coloration particulière et n'est pas sensiblement décomposé, ce qui est assez remarquable.

J'ai traité de la même manière de l'acide gallique purifié, dans l'intention d'y rechercher une matière tannante : la liqueur a pris une belle couleur pourpre qui a disparu en y ajoutant de l'eau, et il s'est précipité de l'acide gallique cristallisé. Si on expose à une plus grande chaleur la dissolution d'acide gallique dans l'acide sulfurique concentré, une partie de la couleur pourpre subsiste encore; mais la presque totalité de l'acide gallique est transformée en une poudre d'un beau brun, qui a les caractères de l'ulmine, et sans qu'il se développe de matière tannante.

Je n'ai point examiné les combinaisons de l'acide pyrogallique avec les bases, si ce n'est le pyrogallate d'alumine, que l'on obtient facilement en faisant dissoudre de l'alumine gélatineuse nouvellement précipitée dans l'acide pyrogallique. Il en résulte une liqueur très-acerbe, qui se trouble fortement à la chaleur, et redevient transparente par le refroidissement, précisément

comme l'acétate d'alumine. Elle produit avec la colle de poisson un coagulum blanc opaque excessivement abondant. Le pyrogallate d'alumine est susceptible de cristalliser. Il m'a paru rougir plus fortement le papier de tournesol que l'acide pyrogallique, comme si l'alumine, dans cette circonstance, jouait aussi le rôle d'un acide. Quant au gallate d'alumine, il m'a offert des propriétés analogues à celles que je viens d'indiquer.

D'après l'opinion émise par M. Berzélius, que l'acide gallique pur, tel que le conçoivent les chimistes, contient encore beaucoup de tannin, j'ai dû chercher à combiner ce dernier avec l'acide sublimé, afin de reproduire une substance semblable à l'acide gallique; mais tous mes efforts ont été sans aucune espèce de succès.

Je crois pouvoir conclure des observations que je viens de présenter :

1°. Que l'acide gallique obtenu par la voie humide, et convenablement purifié par le charbon animal, peut être considéré comme pur et bien isolé;

2°. Que, exposé à la chaleur, il se convertit en une matière tannante et en acide pyrogallique;

3°. Enfin que, en unissant ce dernier au tannin, on ne peut parvenir à reproduire de l'acide gallique.

Nancy, 20 mars 1831.

Mémoire *sur la cause de la graisse des vins, et sur le moyen de la détruire ou de la prévenir.*

Par M. François, pharmacien à Châlons-sur-Marne.

(Lu à la Société d'Agriculture du département de la Marne, le 16 novembre 1829.)

On a beaucoup discuté et même écrit sur la maladie des vins connue sous le nom de *graisse*. Dans le court exposé que j'ai l'honneur d'offrir sur cet objet à la Société, je ne parlerai pas de tous les procédés employés jusqu'à ce jour pour rétablir les vins dans leur état naturel; l'énumération en serait longue et oiseuse; je ne dirai rien non plus des essais auxquels je me suis livré depuis 1820 jusqu'en 1826. C'est dans le cours de cette dernière année qu'ayant examiné plus attentivement encore la nature des vins filans, je crus être parvenu à reconnaître la cause immédiate de la graisse. Cette cause réside dans la présence d'une substance connue en chimie sous le nom de *glaïadine*, et que l'on se procure facilement du gluten de froment, d'où dérive son nom.

La glaïadine a été découverte, depuis environ dix ans, par M. Taddey, chimiste italien, et le résultat de ses expériences sur cette substance se trouve consigné dans le cinquième volume du *Journal de Pharmacie.*

Il est facile de s'assurer de la présence de la glaïadine dans les vins filans, et de son identité avec celle du gluten de froment, par les expériences suivantes :

D'une part, faites évaporer jusqu'à siccité une bou-

teille de vin gras, et faites agir sur le résidu de l'alcool à 36 degrés; filtrez ensuite la solution. D'une autre part, procurez-vous de la glaïadine en mettant de l'alcool en contact avec du gluten de froment récemment préparé; versez dans l'une et dans l'autre de ces solutions quelques gouttes d'une solution alcoolique de tannin : il en résultera, au bout d'un certain temps, un précipité entièrement semblable; les sous-carbonates alcalins y détermineront également un précipité blanc et floconneux.

De plus, si vous faites évaporer à siccité l'alcool qui aura été pendant quelques jours en contact avec le résidu sec fourni par l'évaporation complète de plusieurs bouteilles de vin gras, vous obtiendrez un produit d'un brun clair, transparent, ressemblant à de la colle forte, et jouissant de tous les autres caractères propres à la glaïadine.

Si on mélange à du vin parfaitement clair une cuillerée ordinaire d'une solution alcoolique de glaïadine, il devient laiteux et présente à l'instant l'aspect du vin gras. Par le repos, il produit un dépôt en tout semblable à celui qui se forme dans les vins malades.

La présence d'un des principes du gluten soluble dans l'alcool une fois bien reconnue pour la cause de cette maladie, qui attaque les meilleurs produits de nos vignobles, il ne m'a pas été difficile d'en trouver le remède. Sachant qu'on a fait une heureuse application de la glaïadine à l'analyse chimique, pour reconnaître si l'infusion ou la décoction alcoolique d'une plante, ou d'une partie d'une plante, contient du tannin, j'ai eu la pensée d'avoir recours à cette dernière substance dans un sens opposé, et j'ai été conduit d'autant plus natu-

rellement à l'employer pour précipiter la glaïadine, que le tannin existe dans le vin même, et que c'est le principe auquel il doit souvent une âpreté très-marquée. J'ai pensé que, selon la quantité qu'ils en contiennent, les vins devaient être plus ou moins exposés à la graisse. L'expérience est venue justifier ma prévision.

Je versai une solution de tannin dans du vin blanc filant. Je remarquai, dès le quatrième jour de l'expérience, que le vin filait beaucoup moins. Je lui en rendis une nouvelle dose, et successivement jusqu'à ce que j'eusse obtenu un vin parfaitement sec. Voici ce que l'on observe dans les vins gras soumis à l'influence du tannin. Dès le deuxième jour du mélange le vin devient trouble par la combinaison qui s'opère entre le tannin et la glaïadine. Ce n'est que vers le huitième ou le dixième jour seulement que les couches supérieures commencent à s'éclaircir (je suppose que l'on opère sur du vin en bouteilles), et il n'est parfaitement limpide que sur la fin du deuxième ou du troisième mois, quoiqu'il ait été entièrement dégraissé dans le cours du premier.

Le dépôt qui s'est formé, et qui n'est autre chose qu'une combinaison du tannin avec la glaïadine, se présente sous la forme d'une poudre sablonneuse, un peu adhérente aux parois de la bouteille : cependant une légère secousse l'en détache aisément. Pour prévenir l'adhérence du dépôt, il ne s'agit que de faire usage de colle de poisson, concurremment avec le tannin, dans la proportion d'un à trois gros par mille bouteilles de vin. Alors le dépôt affecte la forme gélatineuse, n'adhère point après le verre, roule et tombe sur le bouchon avec la plus grande facilité. D'autres

avantages résultent encore de l'emploi de la colle de poisson.

A la dose de trois gros par mille bouteilles, le vin se trouve parfaitement clair au bout d'un mois, et une portion imperceptible du dépôt n'est nullement adhérente, ce qui arrive fréquemment avec une moindre quantité de colle, qui s'empare aussi du peu de parties colorantes que le tannin communique au vin.

Le tannin se combinant sur-le-champ avec la colle de poisson, pour laquelle il a la même affinité que pour la glaïadine, il est important de les employer toujours séparément, afin que la colle puisse être répartie uniformément dans le travail des vins en bouteilles. Par conséquent, c'est surtout par la présence du tannin dans le vin que la colle de poisson opère sa clarification ; ces deux substances, en s'unissant, précipitent avec elles toutes les matières qui y sont tenues en suspension : aussi, quand il existe peu de tannin dans le vin, la colle de poisson agit-elle faiblement et bien lentement.

Ayant remarqué que beaucoup de vins, même bien secs, qui ne jouissaient pas de la limpidité exigée pour être marchands, ne devaient qu'à quelques traces de glaïadine cet état connu dans le commerce sous le nom de *blanc*, j'eus recours au tannin, et j'obtins pour résultat des vins de la plus grande beauté, et par un travail des plus prompts.

L'usage du tannin aidera donc à surmonter, dans la manipulation des vins jeunes ou vieux, des obstacles que le commerçant et le propriétaire rencontrent trop souvent, et d'où résultent quelquefois des pertes considérables. Son emploi d'ailleurs est d'autant plus métho-

dique qu'il ne fait que rendre aux vins mousseux ce qui leur manque, parce qu'ils n'ont pu s'en charger suffisamment comme les vins rouges, qui ont cuvé et subi une première fermentation avec la rafle, dans laquelle il existe abondamment.

Les vins blancs sont exposés à graisser, parce qu'ils n'ont pas été en contact avec la rafle : la glaïadine renfermée dans le suc, n'ayant pas trouvé assez de tannin pour la neutraliser, reste libre et y domine plus ou moins. Les vins de cette nature ne sont secs qu'autant que le suc contient suffisamment de tannin pour détruire la glaïadine, dont la production et la persistance dépendent de l'état de maturité du raisin.

Les vins rouges ne tirent pas à la graisse, parce qu'ils ont éprouvé une fermentation convenable avec la rafle du raisin. Si néanmoins cette fermentation avait été incomplète, la maladie pourrait s'y manifester : c'est ce qui arrive encore de temps à autre.

Comme on pourra m'objecter que sur une pièce de vin blanc mise en bouteilles, une partie reste sèche et l'autre tourne à la graisse, je répondrai que dans cette circonstance les couches supérieures du vin, quand il était en tonneau, ne contenaient plus de glaïadine, tandis que les couches inférieures en étaient encore plus ou moins chargées.

Par conséquent on pourra dorénavant, en ajoutant du tannin au vin, un mois ou six semaines avant de le mettre en bouteilles, le préserver de la graisse : d'ailleurs cette substance étant un des principes qui se rencontrent dans le vin, on pourra l'employer sans

crainte ; car elle ne lui donne ni odeur ni saveur étrangère.

Il m'a fallu un temps assez long pour reconnaître la dose convenable de tannin à employer dans les vins gras ; car tel vin a été dégraissé, tel autre ne l'a pas été, quoique j'y aie mis la même dose : je fus obligé souvent de rendre une deuxième et même jusqu'à une troisième dose pour arriver à un résultat positif.

Cette dose consiste en vingt grains de tannin par bouteille de vin gras, ou bien trois onces et demie pour cent bouteilles, dont le dépôt doit être préalablement extrait ; car, si on opérait sans son expulsion, il en faudrait une dose bien plus forte. Son mode de préparation se trouve dans tous les ouvrages de chimie (1).

Etant donc parvenu progressivement au degré voulu, et ayant la certitude acquise par la pratique, que la glaïadine, une fois détruite dans les vins gras par l'addition du tannin, ne peut reparaître, je pense pouvoir annoncer sans témérité que cette maladie n'est susceptible d'aucun retour.

C'est, fort de cette opinion basée sur la théorie et sur les expériences que j'ai rapportées, que je n'hésite pas de donner communication et de la cause de la graisse des vins, et du moyen d'y remédier. Je crois devoir ajouter que plusieurs négocians en vin de Champagne se sont déjà convaincus de la réalité des faits que je viens de soumettre à la Société.

---

(1) MM. les négocians et propriétaires trouveront chez l'auteur du tannin, dont la pureté relativement à son emploi dans le travail des vins mousseux leur sera garantie. *N. R.*

SUR *l'Acide oxalique.*

PAR M. GAY-LUSSAC.

(Lu à l'Académie des Sciences, le 5 avril 1831.)

JE savais avec tous les chimistes que l'acide oxalique, soumis à l'action de la chaleur, se volatilise en partie, et que le reste se décompose en donnant un mélange d'acide carbonique et d'un gaz inflammable. Comme il m'importait de connaître plus particulièrement la nature du gaz inflammable, j'ai mis des cristaux très-purs de cet acide dans une cornue de verre que j'ai exposée graduellement à l'action de la chaleur. A la température de 98°, l'acide était en pleine fusion ; à 110°, il s'est dégagé avec la vapeur d'eau un fluide élastique dont le volume s'est accru progressivement à mesure que la température de l'acide s'élevait par la perte de son eau de cristallisation : de 120 à 130 degrés, le dégagement du gaz était extrêmement rapide, et il s'est soutenu jusqu'à la destruction complète de l'acide oxalique, mais avec quelques variations de température qu'on n'a pas cherché à apprécier exactement.

Cette facile décomposition de l'acide oxalique, par une chaleur très-modérée, est d'autant plus remarquable qu'elle était moins prévue, et que, parmi les acides végétaux, l'acide oxalique était considéré comme un des plus stables. Sa décomposition par l'acide sulfurique concentré, à l'aide de la chaleur, en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone, n'était point contraire à cette opinion, et s'expliquait aisément par

la puissante affinité de l'acide sulfurique pour l'eau, en vertu de laquelle il détruit et charbonne un grand nombre de substances organiques.

L'examen des fluides élastiques, obtenus par la décomposition de l'acide oxalique, m'a prouvé qu'ils étaient, à peu près, un mélange de 6 parties de gaz acide carbonique et de 5 d'oxide de carbone. Ce rapport a peu varié dans le cours de l'opération; cependant, vers la fin, l'acide carbonique était dans une proportion un peu plus forte.

La décomposition de l'acide oxalique par une chaleur modérée m'a rendu suspecte l'intervention de l'acide sulfurique. J'ai reconnu, en effet, qu'en employant cet acide, l'acide oxalique commençait à se décomposer sensiblement à la même température que lorsqu'il était seul, c'est-à-dire à 110 ou 115 degrés. Mais une différence essentielle, c'est qu'avec l'acide sulfurique on obtient un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone, ainsi que l'a observé Döbereiner; tandis que l'acide oxalique seul donne les mêmes gaz dans le rapport de 6 à 5.

Cette différence m'a donné lieu de penser que, pendant la décomposition de l'acide oxalique sans la présence de l'acide sulfurique, il doit se former un autre produit pour expliquer la perte éprouvée en oxide de carbone. Une expérience, dirigée dans ce but, m'a montré que l'eau abandonnée par l'acide oxalique était acide, et qu'elle renfermait de l'acide formique. Cet acide paraît d'abord en quantité peu considérable, parce qu'il est noyé dans beaucoup d'eau, mais il distille de plus en plus concentré, et vers la fin de l'opération, lorsque l'acide oxalique est desséché, il a une odeur très-péné-

trante et une saveur piquante. D'après la proportion trouvée de 6 volumes d'acide carbonique pour 5 volumes d'oxide de carbone, et en supposant que c'est le volume manquant de ce dernier gaz qui avec l'eau a concouru à la formation de d'acide formique, on trouve que pour 12 proportions d'acide oxalique, il s'en forme une d'acide formique. Ce résultat théorique m'a paru assez d'accord avec l'expérience; mais je ne m'en suis pas assuré directement. Il est incontestable que l'hydrogène a été fourni par l'eau à l'acide formique et non par l'acide oxalique, car l'acide carbonique et l'oxide de carbone auraient dû être produits à volumes égaux. C'est, au reste, une conséquence nécessaire de la nature bien connue aujourd'hui de l'acide oxalique par les expériences de MM. Dulong et Döbereiner. Je dois faire remarquer que si la décomposition n'est pas poussée trop brusquement, tout l'acide oxalique est détruit, et qu'il ne s'en volatilise pas sensiblement.

Les observations que je viens de rapporter me paraissent rendre plus impérieuse la nécessité de ne plus séparer l'acide oxalique des deux autres combinaisons du carbone avec l'oxigène, l'acide carbonique et l'oxide de carbone; il pourrait être rangé au nombre des acides dans lesquels le radical entre pour deux équivalens, et le nom qui lui conviendrait alors serait celui d'*acide hypocarbonique*, par analogie avec les acides hyposulfurique, hyposulfureux, etc.; mais il convient peut-être d'ajourner encore ce changement de nomenclature.

De *l'Action de l'acide hypo-nitrique sur l'acide iodique.*

Par Mr H. Gaultier de Claubry.

En faisant l'histoire de l'acide *nitreux* (hypo-nitrique), M. Berzélius dit qu'il se combine avec plusieurs acides, par exemple avec les acides sulfurique, nitrique et iodique.

Davy avait cru reconnaître les combinaisons entre l'acide iodique et les acides sulfurique, nitrique, phosphorique, etc. M. Sérullas a fait voir qu'elles n'existent pas ; mais le chimiste anglais ne cite pas l'acide nitreux comme l'un de ceux qui peuvent se combiner à l'acide iodique. Ne connaissant pas la source où M. Berzélius peut avoir puisé l'observation qu'il cite, j'ai voulu la vérifier.

De l'acide hypo-nitrique bien pur et parfaitement sec a été mis en contact avec de l'acide iodique. Après plusieurs jours de contact, une partie de l'acide iodique paraissait seulement s'être en partie fondue, mais la plus grande partie présentait ses caractères physiques primitifs. Le bocal ayant été ouvert plusieurs fois, l'apparence de l'acide commença à changer; une matière noire, brillante, paraissait à la surface, et en continuant de renouveler l'atmosphère de temps à autre, on aperçut bientôt distinctement de l'iode, et le liquide répandit d'épaisses vapeurs blanches dans l'air; il s'était formé beaucoup d'acide nitrique et l'iode avait été mis en liberté; mais cette action n'avait eu lieu qu'à la faveur de l'eau hygrométrique de l'air.

En faisant tomber quelques gouttes d'eau sur l'acide iodique avant de verser dessus l'acide hypo-nitrique, ou en ajoutant l'eau au mélange des deux acides, ils réagissent assez promptement l'un sur l'autre; de l'iode apparaît bientôt cristallisé en belles lames, et des vapeurs très-épaisses d'acide nitrique fumant se répandent quand on débouche le bocal; si l'on a employé de l'acide hypo-nitrique en excès, l'acide iodique disparaît complètement et l'acide nitrique reste mélangé avec l'excès de l'acide hypo-nitrique dans lequel flotte l'iode cristallisé. Si l'acide iodique est en excès, l'acide hypo-nitrique peut être complètement décomposé. Les vases conservaient à peine quelques vapeurs rutilantes.

Ainsi l'acide hypo-nitrique ne peut se combiner avec l'acide iodique, et ce dernier a la propriété de céder tout son oxigène à l'acide hypo-nitrique qui se transforme en acide nitrique; mais comme cet acide ne peut exister sans eau, la présence de ce liquide est indispensable pour donner lieu à l'action réciproque des acides.

Sur *la Séparation de l'antimoine d'avec l'étain.*

Ces deux métaux ont des propriétés si semblables, que jusqu'à présent on n'a pu les séparer que très-imparfaitement l'un de l'autre. Le réactif, qui précipite l'étain ou qui le dissout, se comporte de même avec l'antimoine. M. Chaudet a donné, à la vérité, un procédé pour faire le départ de l'antimoine au moyen de l'acide hydrochlorique quand il est allié à l'étain (*Ann. de Phys.* III. 376); mais ce procédé exige, pour que l'antimoine

reste pur, que l'alliage contienne au moins vingt fois plus d'étain que d'antimoine, et cette condition entraîne d'assez grandes difficultés d'exécution. Il y a longtemps que j'avais employé avec succès la précipitation de l'antimoine par l'étain, et voyant qu'elle n'a encore été indiquée par aucun chimiste comme moyen d'analyse, et que Mr H. Rose, dans son ouvrage de chimie analytique, n'a pu donner d'autre procédé que celui de M. Chaudet, je crois utile de la faire connaître.

Les deux métaux sont supposés en dissolution dans l'acide hydrochlorique, et leur poids est aussi supposé connu. S'ils étaient alliés, on les dissoudrait dans l'acide hydrochlorique, auquel on ajouterait successivement de petites quantités d'acide nitrique.

La dissolution des deux métaux étant avec excès d'acide hydrochlorique, on y plonge une lame d'étain, qui ne tarde pas à se couvrir d'antimoine en poudre noire. La précipitation ne serait pas complète à froid, ou du moins elle exigerait beaucoup de temps; mais, en chauffant dans un bain de vapeur, elle ne tarde pas à être complète, pourvu qu'on ait l'attention de maintenir un excès d'acide dans la liqueur. L'antimoine est ensuite parfaitement lavé et desséché sur un bain-marie d'eau bouillante. Si les deux métaux étaient donnés en dissolution, on en précipiterait une portion par le zinc pour obtenir leur poids, et une autre par l'étain pour obtenir l'antimoine. G.-L.

	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	DU CIEL à midi.	à midi.
1	743,93	— 5,0	71	741,87	+ 0,5	75	741,33	+ 2,5	85	742,75	— 0,9	85	+ 2,5	— 8,0	Couvert.	S. E.
2	742,80	— 0,8	86	743,13	+ 1,5	85	742,16	+ 2,5	83	744,68	+ 1,8	85	+ 2,5	— 1,8	Neige.	S.
3	746,25	+ 2,2	87	744,10	+ 4,0	85	741,64	+ 5,4	88	741,48	+ 6,2	88	+ 6,2	+ 1,5	Pluie fine.	S.
4	738,52	+ 8,5	90	744,00	+ 7,5	74	748,15	+ 7,5	58	752,18	+ 3,1	68	+ 8,8	+ 3,1	Couvert.	S. O. très-fort.
5	751,80	+ 3,7	78	753,18	+ 6,5	60	754,18	+ 6,0	58	756,96	+ 1,4	78	+ 6,7	+ 1,4	Nuageux.	O. fort.
6	756,40	+ 2,0	84	755,52	+ 5,8	82	754,00	+ 5,5	76	750,00	+ 5,5	86	+ 5,8	+ 0,5	Nuageux.	S.
7	751,14	+ 11,2	86	752,[illegible]	+ 14,1	84	755,00	+ 13,7	75	756,95	+ 9,0	80	+ 14,1	+ 8,2	Très-nuageux.	O S. O.
8	760,84	+ 8,8	88	761,33	+ 13,5	84	760,96	+ 15,0	80	761,57	+ 10,5	85	+ 15,0	+ 7,5	Nuageux.	S.
9	764,37	+ 10,5	82	764,82	+ 15,5	78	764,71	+ 17,5	71	766,30	+ 11,0	84	+ 17,9	+ 9,5	Eclaircies.	S.
10	767,00	+ 8,6	85	766,32	+ 12,5	80	765,57	+ 14,5	76	765,95	+ 10,3	85	+ 14,5	+ 6,8	Serein.	S.
11	767,00	+ 7,6	85	766,80	+ 13,7	83	760,25	+ 15,2	78	766,33	+ 9,5	88	+ 15,2	+ 4,7	Beau.	S.
12	764,87	+ 7,0	88	765,28	+ 9,0	86	765,08	+ 9,3	85	765,70	+ 8,5	87	+ 9,3	+ 3,8	Couvert.	N. O.
13	764,38	+ 8,7	85	764,04	+ 10,2	78	762,93	+ 11,2	68	763,13	+ 7,7	82	+ 11,2	+ 7,7	Quelques éclaircies.	S. E.
14	763,24	+ 7,0	76	763,33	+ 9,0	70	762,70	+ 9,3	68	762,26	+ 7,0	80	+ 9,2	+ 6,5	Couvert.	N. E.
15	760,84	+ 4,4	76	760,10	+ 7,5	65	759,20	+ 8,5	65	759,20	+ 4,0	72	+ 8,5	+ 3,5	Légers nuages.	S. E.
16	759,40	+ 8,5	85	760,12	+ 11,4	80	759,92	+ 11,8	68	760,50	+ 7,3	76	+ 11,8	+ 5,8	Très-nuageux.	O.
17	757,13	+ 8,0	84	757,80	+ 8,5	68	759,86	+ 8,0	52	763,60	+ 5,5	71	+ 8,5	+ 5,5	Pluie.	O. fort.
18	764,70	+ 6,1	84	764,22	+ 8,0	68	763,63	+ 8,0	60	763,57	+ 3,5	82	+ 9,5	+ 2,5	Nuages.	N. O.
19	761,40	+ 6,2	83	759,90	+ 8,0	76	758,40	+ 7,5	78	757,74	+ 4,5	88	+ 8,0	+ 4,2	Très-couvert.	O.
20	753,72	+ 5,8	85	751,16	+ 5,8	80	752,95	+ 3,0	81	754,64	+ 1,0	82	+ 5,8	+ 1,0	Pluie.	N.
21	755,64	+ 2,2	80	757,04	+ 5,7	59	757,10	+ 2,5	76	758,28	+ 1,2	80	+ 5,7	+ 0,5	Nuageux.	N.
22	757,88	+ 2,3	82	757,97	+ 4,3	80	758,68	+ 2,8	78	762,38	+ 0,3	78	+ 4,3	+ 0,3	Couvert.	N. O.
23	766,72	+ 0,0	63	766,94	+ 1,9	62	766,50	+ 3,7	60	766,68	+ 1,5	75	+ 3,7	— 1,7	Quelq. pet. nuages.	N.
24	764,93	+ 3,0	70	764,05	+ 5,0	75	762,78	+ 5,5	76	761,10	+ 2,5	78	+ 5,8	+ 0,6	Couvert.	O.
25	757,50	+ 4,7	85	756,58	+ 7,5	84	754,75	+ 8,2	86	754,35	+ 3,7	86	+ 8,7	+ 3,2	Couvert.	O.
26	748,90	+ 5,5	86	744,40	+ 6,9	84	740,93	+ 9,0	82	745,22	+ 6,3	84	+ 9,0	+ 4,5	Pluie.	S. O. fort.
27	747,10	+ 5,5	84	743,10	+ 7,7	85	742,50	+ 10,5	86	745,92	+ 9,0	86	+ 10,5	+ 4,0	Pluie.	S. O. fort.
28	748,80	+ 7,8	78	749,84	+ 9,5	60	749,85	+ 7,0	70	752,08	+ 4,0	76	+ 9,5	+ 4,0	Couvert.	O.
1	752,36	+ 5,0	84	752,70	+ 8,1	79	752,77	+ 9,0	75	753,88	+ 5,8	82	+ 9,4	+ 2,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	761,66	+ 6,9	85	761,47	+ 9,1	75	761,09	+ 9,2	70	761,67	+ 5,8	81	+ 9,7	+ 4,3	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 4,730
3	755,93	+ 3,9	79	754,99	+ 6,1	74	754,14	+ 6,1	77	755,75	+ 3,6	80	+ 7,1	+ 1,9	Moyenn. du 21 au 28.	Terrasse, 3,750
	756,70	+ 5,4	82	756,48	+ 7,9	76	756,13	+ 8,2	74	757,19	+ 5,2	81	+ 8,9	+ 3,2	Moyennes du mois,	+ 6,0.

Mémoire *sur la Loi des modifications que la réflexion imprime à la lumière polarisée.*

Par A. Fresnel (1).

(Lu à l'Académie, le 7 janvier 1823.)

L'hypothèse que j'ai adoptée sur la nature des vibrations lumineuses m'a conduit à deux formules générales de l'intensité de la lumière réfléchie par les corps transparens, pour toutes les inclinaisons des rayons incidens; l'une de ces formules est relative aux rayons polarisés suivant le plan d'incidence, et l'autre à ceux qui l'ont été dans un plan perpendiculaire. On conçoit qu'elles devaient être différentes, puisque la lumière polarisée suivant le plan d'incidence éprouve une réflexion dont l'intensité croît toujours à mesure que l'obliquité des rayons augmente; tandis que, pour la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, il existe, entre les directions perpendiculaires et parallèles à la surface, un certain degré d'obliquité qui rend la réflexion nulle, comme Malus l'a reconnu le premier. Ces formules ont été publiées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome xvii, cahier de juillet 1821. J'ai fait voir comment j'étais arrivé à la première,

(1) Ce Mémoire, qu'on croyait égaré, vient d'être retrouvé dans les papiers de M. Fourier. Comme il n'est connu que par des extraits tout-à-fait insuffisans (voyez *Ann.*, t. xxix, p. 175), nous nous empressons d'en enrichir les *Annales*.

mais je n'ai pas indiqué le chemin qui m'avait conduit à la seconde. Je vais exposer ici le principe ou la supposition mécanique qu'il faut ajouter à l'hypothèse fondamentale sur la nature des vibrations lumineuses pour arriver à ces deux formules, en considérant toujours, comme je l'ai fait jusqu'à présent, le cas où les deux milieux contigus ont la même élasticité, et ne diffèrent que par leur densité.

Il faut se rappeler d'abord que cette hypothèse fondamentale consiste en ce que les vibrations lumineuses s'exécutent dans le sens même de la surface de l'onde perpendiculairement au rayon; d'où il résulte qu'un faisceau de lumière polarisée est celui dont les mouvemens vibratoires conservent une direction unique et constante, et que son plan de polarisation est le plan perpendiculaire à cette direction constante des petites oscillations des molécules éthérées. Ainsi, quand le faisceau est polarisé suivant le plan d'incidence, les vibrations sont perpendiculaires à ce plan, et par conséquent sont toujours parallèles à la surface réfringente, quelle que soit l'inclinaison des rayons. Il n'en est plus de même pour ceux qui ont été polarisés perpendiculairement au plan d'incidence, parce que leurs vibrations, s'exécutant alors dans ce plan, ne sont parallèles à la surface réfringente que dans le cas de l'incidence perpendiculaire, puis forment avec elle des angles d'autant plus grands que les rayons s'inclinent davantage, et lui deviennent enfin perpendiculaires quand les rayons lui sont parallèles; c'est ce qui rend le problème de la réflexion plus difficile à résoudre dans ce second cas que dans le premier. Dans celui-ci, les

mouvemens oscillatoires s'exécutant uniquement suivant des directions parallèles à la surface pour les ondes réfléchies et réfractées, comme pour l'onde incidente, on peut admettre que les amplitudes de ces oscillations, ou que les vitesses absolues des molécules dans un élément quelconque de l'onde réfléchie ou de l'onde réfractée ne changent pas, tandis qu'elles s'éloignent de la surface (1); du moins il me semble que ce principe ne serait pas difficile à démontrer rigoureusement. J'adopte aussi la même supposition pour le cas de la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, c'est-à-dire, celui où les vibrations s'exécutent dans ce plan; bien entendu qu'il ne s'agit plus alors que des composantes des vitesses absolues parallèles à la surface réfléchissante; ainsi je suppose que ces composantes ont la même intensité lorsque l'ébranlement réfléchi ou réfracté touche encore à la surface, et lorsqu'il s'en est éloigné.

Cela posé, d'après la nature de l'élasticité que je considère, qui est celle qui s'oppose au glissement d'une tranche d'un même milieu sur la tranche suivante, ou au déplacement relatif des tranches en contact de deux milieux différens, les tranches contiguës des deux milieux doivent exécuter parallèlement à la surface qui les sépare des oscillations de même amplitude, sans quoi l'une de ces tranches aurait glissé sur l'autre d'une

(1) Je suppose ici, bien entendu, que le centre de l'onde incidente est infiniment éloigné, en sorte qu'elle est plane, ainsi que les ondes réfléchie et réfractée, et que leurs intensités ne sont point affaiblies par leur propagation.

quantité d'un ordre bien supérieur aux déplacemens relatifs des tranches contiguës de chaque milieu considéré séparément, d'où naîtrait une résistance beaucoup plus grande qui s'opposerait à ce déplacement. Ainsi l'on peut admettre comme une conséquence évidente de notre hypothèse fondamentale sur la nature de l'élasticité mise en jeu par les vibrations lumineuses, que les vitesses absolues des molécules voisines de la surface réfringente parallèlement à cette surface doivent être égales dans les deux milieux : or, ces mouvemens dans le premier milieu se composent à la fois de l'ébranlement apporté par l'onde incidente et de celui de l'onde réfléchie, c'est-à-dire que la composante parallèle à la surface réfringente du mouvement imprimé à chaque molécule du premier milieu par l'onde incidente et l'onde réfléchie doit être égale à la composante parallèle de la vitesse absolue des molécules dans le second milieu ; ou en d'autres termes, et supposant la surface réfringente horizontale pour simplifier les expressions, la composante horizontale de la vitesse absolue apportée par l'onde incidente, ajoutée à la composante horizontale de la vitesse absolue imprimée par l'onde réfléchie (prise avec le signe qui lui convient), doit être égale à la composante horizontale de la vitesse absolue des molécules du second milieu dans l'onde transmise. Il est clair que cette égalité doit avoir lieu près de la surface de contact, et la supposition que nous avons énoncée d'abord, et dont nous allons nous servir, consiste seulement à admettre que ces composantes horizontales restent constantes pendant que les élémens successifs des ondes réfléchies et réfractées s'éloignent de la sur-

face, et que par conséquent l'équation dont il s'agit a lieu à toutes distances. Avant de donner les raisons sur lesquelles je fonde cette conservation des composantes horizontales, j'attendrai que je puisse traiter la question plus à fond, et présenter en même temps la solution du problème pour le cas où les deux élasticités sont différentes. Je ne me propose actuellement que de déduire de cette hypothèse subsidiaire et du principe de la conservation des forces vives, les formules que j'avais publiées en 1821, et dont nous tirerons les lois qui font l'objet de ce Mémoire.

Pour appliquer ici le principe de la conservation des forces vives, il faut pouvoir comparer les masses ébranlées dans les deux milieux, ce qui devient facile au moyen de la loi connue de la réfraction.

Soit EF (fig. 7, planche du précédent cahier) la surface réfringente, AB l'onde incidente, ab la même onde réfractée; si du point A on abaisse sur ab le rayon perpendiculaire Aa et que par le point b on conçoive pareillement un rayon Bb perpendiculaire à l'onde incidente, il est clair que AB et ab seront des étendues correspondantes des deux ondes dans les deux milieux, c'est-à-dire que la partie AB de l'onde incidente occupera dans le second milieu l'étendue ab; quant aux espaces relatifs qu'elles occupent dans le sens perpendiculaire, suivant la direction des rayons IA et Aa, ce sont précisément les longueurs d'ondulation dans les deux milieux, dont le rapport est celui du sinus de l'angle d'incidence IAC au sinus de l'angle de réfraction RAa. Si donc nous appelons i le premier angle et i' le second, les dimensions relatives des ondes dans le sens des rayons pourront être représentées par sin. i et sin. i';

et conséquemment les volumes des deux portions correspondantes que nous considérons dans les ondes incidentes et réfractées, seront entre eux comme AB sin. i est à ab sin. i'. Mais en prenant Ab pour rayon, AB et ab sont les cosinus respectifs des angles BAb et Aba, ou des angles i et i', auxquels ceux-ci sont égaux; les deux volumes sont donc entre eux comme sin. i cos. i est à sin. i' cos. i'. Il nous reste à les multiplier par les densités pour avoir le rapport des masses. Or, comme les deux milieux sont supposés avoir la même élasticité et différer seulement en densité, les vitesses de propagation dans ces deux milieux sont en raison inverse des racines carrées de leurs densités; ainsi l'on a :

$$\sin i : \sin i' :: \frac{1}{\sqrt{d}} : \frac{1}{\sqrt{d'}},$$

$$\text{ou } d : d' :: \frac{1}{\sin^2 i} : \frac{1}{\sin^2 i'};$$

multipliant ce rapport par celui des volumes, nous aurons, pour celui des masses :

$$\frac{\sin i \cos i}{\sin^2 i} : \frac{\sin i' \cos i'}{\sin^2 i'}, \text{ ou } \frac{\cos i}{\sin i} : \frac{\cos i'}{\sin i'}.$$

Si donc on prend $\frac{\cos i'}{\sin i'}$ pour représenter la masse ébranlée dans l'onde réfractée, $\frac{\cos i}{\sin i}$ sera la masse ébranlée dans l'onde incidente, et en même temps la masse de la partie correspondante de l'onde réfléchie, puisque les parties correspondantes des ondes incidentes et réfléchies ont le même volume, et que d'ailleurs elles sont dans le même milieu.

Cela posé, je prends pour unité le coëfficient commun

de toutes les vitesses absolues des molécules dans l'onde incidente, et je représente par v celui des vitesses absolues dans l'onde réfléchie et par u celui des mêmes vitesses dans l'onde réfractée : en divisant par la pensée l'onde incidente en une série d'une infinité d'ébranlemens successifs, et les ondes réfléchies et réfractées en un même nombre d'élémens pareils, il est évident que le rapport entre les vitesses absolues de deux élémens correspondans de l'onde incidente et de l'onde réfractée, par exemple, sera constant pour toutes les parties de ces deux ondes, puisqu'il doit être indépendant de l'intensité plus ou moins grande des vitesses absolues dans les divers élémens de l'onde incidente. Si donc on prend pour unité l'intensité du mouvement vibratoire dans l'onde incidente, v et u seront les coëfficiens par lesquels il faut multiplier chacune des vitesses absolues des élémens de l'onde incidente pour avoir les vitesses absolues des élémens correspondans de l'onde réfractée et de l'onde réfléchie, et indiqueront ainsi le degré d'intensité des vitesses absolues dans ces deux ondes. Par conséquent, la masse de l'onde réfractée multipliée par u^2, plus la masse de l'onde réfléchie multipliée par v^2, doivent donner une somme égale à la masse de l'onde incidente multipliée par 1, pour que la somme des forces vives reste constante ; on a donc :

$$\frac{\cos i}{\sin i} \cdot 1 = \frac{\cos i'}{\sin i'} \cdot u^2 + \frac{\cos i}{\sin i} \cdot v^2,$$

$$\text{ou } \frac{\cos i}{\sin i}(1 - v^2) = \frac{\cos i'}{\sin i'} \cdot u^2,$$

$$\text{ou } \sin i' \cos i\,(1 - v^2) = \sin i \cos i'\, u^2 \ldots\ldots (\text{A}).$$

Telle est l'équation qui résulte du principe de la conservation des forces vives et qui doit être satisfaite dans tous les cas, soit que le rayon incident ait été polarisé parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence.

Nous avons admis que dans ces deux cas les mouvemens parallèles à la surface réfringente devaient être égaux de chaque côté de cette surface, c'est-à-dire que les vitesses horizontales de l'onde incidente ajoutées aux vitesses horizontales de l'onde réfléchie prises avec leur signe, devaient être égales aux vitesses horizontales de l'onde transmise, et cela non-seulement contre la surface, où le principe est évident, mais encore à des distances contenant un grand nombre de fois la longueur d'ondulation. Lorsque l'onde incidente est polarisée suivant le plan d'incidence, c'est-à-dire que ses vibrations s'exécutent perpendiculairement à ce plan, elles sont toujours horizontales ainsi que celles des ondes réfléchie et transmise, et par conséquent les coëfficiens des vitesses horizontales sont 1, v et u pour les ondes incidente, réfléchie et réfractée, et l'on doit avoir, d'après notre hypothèse subsidiaire,

$$1+v=u \quad \text{ou} \quad (1+v)^2=u^2.$$

Divisant par cette équation celle que nous venons d'obtenir au moyen du principe de la conservation des forces vives, on a :

$$\sin i \,.\, \cos i \left(\frac{1-v}{1+v}\right)=\sin i \cos i',$$

$$\text{ou } \sin i' \,.\, \cos i \,.\, (1-v)=\sin i \cos i' \,.\, (1+v);$$

$$\text{d'où l'on tire } v=-\frac{\sin i \cos i'-\sin i' \cos i}{\sin i \cos i'+\sin i' \cos i},$$

$$\text{ou } v = -\frac{\sin(i-i')}{\sin(i+i')} \ldots\ldots \quad (1).$$

Dans le second cas, c'est-à-dire celui où la lumière est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, les vibrations s'exécutent alors parallèlement à ce plan et toujours perpendiculairement aux rayons incidens, réfléchis et réfractés, les composantes horizontales des vitesses absolues 1, v et u, sont $\cos i$, $v \cos i$ et $u \cos i'$; on doit donc avoir, d'après l'hypothèse subsidiaire,

$$\cos i + v \cos i = u \cos i', \quad \text{ou} \quad (1+v)\cos i = u \cos i',$$

ou élevant au carré, $(1+v)^2 \cos^2 i = u^2 \cos^2 i'$.

Divisant l'équation (A) qui résulte du principe de la conservation des forces vives par cette dernière équation, l'on a :

$$\left(\frac{1-v}{1+v}\right) \cdot \frac{1}{\sin i \cos i} = \frac{1}{\sin i' \cos i'},$$

$$\text{ou } 1 - v \sin i' \cos i' = (1+v) \sin i \cos i;$$

$$\text{d'où l'on tire } v = -\frac{\sin i \cos i - \sin i' \cos i'}{\sin i \cos i + \sin i' \cos i'} \ldots\ldots \quad (2).$$

Telle est l'expression de la vitesse absolue dans l'onde réfléchie, quand le plan de réflexion est perpendiculaire au plan de polarisation de la lumière incidente. On voit que cette expression devient nulle pour une certaine obliquité des rayons, lorsqu'on a $\sin i \cos i = \sin i' \cos i'$, ou $\sin 2i = \sin 2i'$, c'est-à-dire quand $2i = 180^\circ - 2i'$, ou $i = 90^\circ - i'$, c'est-à-dire enfin quand l'angle de réfraction est le complément de l'angle d'incidence, ou, ce qui revient au même, lorsque le rayon réfracté est perpendiculaire au rayon réfléchi, conformément à la loi de Brewster. Il n'en est pas de même

pour la formule (1) ; elle ne pourrait devenir nulle que dans le cas particulier où i' serait égal à i, c'est-à-dire où les ondes lumineuses auraient la même longueur dans les deux milieux en contact. Mais d'ailleurs les deux formules donnent la même vitesse réfléchie pour l'incidence perpendiculaire, et pour l'autre limite $i=90^\circ$, et dans le second cas, elles indiquent l'une et l'autre que la totalité de la lumière est réfléchie ; ce qu'on trouverait sans doute aussi par l'expérience, si l'on pouvait atteindre à cette limite. Dans le cas de l'incidence perpendiculaire, les deux formules donnent :

$$v=-\frac{\sin i-\sin i'}{\sin i+\sin i'}=-\frac{\frac{\sin i}{\sin i'}-1}{\frac{\sin i}{\sin i'}+1}, \text{ ou } v=-\frac{r-1}{r+1},$$

en appelant r le rapport constant du sinus d'incidence au sinus de réfraction. C'est précisément la formule que M. Young a donnée le premier, et à laquelle M. Poisson est arrivé ensuite par une analyse plus savante et plus rigoureuse ; mais en ne considérant l'un et l'autre que le genre d'élasticité auxquels les géomètres ont attribué uniquement jusqu'à ce jour la propagation des ondes sonores, je veux dire la résistance des milieux vibrans à la compression.

L'intensité de la lumière, d'après le sens même qu'on attache aux expressions *lumière double*, *lumière triple*, etc., étant mesurée par la somme des forces vives qu'elle contient, si l'on veut estimer la quantité de lumière réfléchie dans les deux cas que nous avons considérés, il faudra élever la valeur de v au carré ; et en la retranchant de 1, qui représente la lumière incidente,

on aura la quantité de lumière transmise. Si la lumière, au lieu d'être polarisée parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence, l'était dans un autre azimut, alors connaissant la direction suivant laquelle s'exécutent ses vibrations d'après l'azimut de son plan de polarisation, qui leur est perpendiculaire, on en déduirait les composantes de ces petits mouvemens parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence. Ainsi, par exemple, si l'angle que le plan de polarisation fait avec le plan d'incidence est égal à a, l'angle que les vitesses absolues du faisceau incident feront avec ce dernier plan sera $90°-a$; par conséquent les composantes parallèles à ce plan seront toutes multipliées par sin. a, et les composantes perpendiculaires par cos. a. Si donc on représente par 1 l'amplitude de vibration de la lumière incidente, sin a en sera la composante dans le plan d'incidence et cos a suivant la direction perpendiculaire. C'est à la première composante qu'il faudra appliquer la formule (2) et à la seconde la formule (1) pour avoir les amplitudes d'oscillation de la lumière réfléchie, et l'on aura ainsi pour la composante suivant le plan de réflexion :

$$-\sin a\left(\frac{\sin i\cos i-\sin i'\cos i'}{\sin i\cos i+\sin i'\cos i'}\right),$$

et la composante perpendiculaire,

$$-\cos a\left(\frac{\sin i\cos i'-\sin i'\cos i}{\sin i\cos i'+\sin i'\cos i}\right),$$

ou bien $-\sin a\dfrac{\text{tang}\,(i-i')}{\text{tang}\,(i+i')}$ et $-\cos a\dfrac{\sin\,(i-i')}{\sin\,(i+i')}$,

dont la résultante est :

$$-\sqrt{\sin^2 a.\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}+\cos^2 a\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}};$$

et si l'on veut avoir l'*intensité de la lumière réfléchie*, il suffira d'élever cette expression au carré, ce qui donnera :

$$\sin^2 a.\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}+\cos^2 a\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}.$$

La lumière directe, qui n'a reçu aucune polarisation préalable, peut être considérée comme l'assemblage ou la succession rapide d'une infinité de systèmes d'ondes polarisées dans tous les azimuts ; en sorte qu'en décomposant les mouvemens vibratoires de chacun d'eux parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence, on aura en somme, vu la multitude des chances, autant de mouvement suivant une de ces directions que suivant l'autre, et si l'on prend toujours pour unité l'intensité de la lumière incidente, celle de la lumière réfléchie sera :

$$\frac{1}{2}\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}+\frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}.$$

Je n'ai encore pu vérifier cette formule que sur deux anciennes observations de M. Arago, avec lesquelles elle s'accorde d'une manière satisfaisante, comme je l'ai fait voir dans la Note déjà citée des Annales de Chimie et de Physique.

Mais les formules (1) et (2), dont celle-ci est déduite, se trouvent vérifiées d'une manière indirecte par quatorze observations que j'avais faites depuis long-temps sur les déviations angulaires qu'éprouve le plan de polarisation d'un faisceau de lumière primitivement polarisé

dans un azimut de 45° relativement au plan d'incidence, lorsque ce faisceau est réfléchi à la surface extérieure du verre ou de l'eau. On peut voir dans la même Note le tableau comparatif des résultats du calcul et de ceux de l'expérience.

Il est aisé de déduire ces déviations des formules (1) et (2), pour tous les azimuts du plan primitif de polarisation. Si a est l'angle que ce plan fait avec le plan d'incidence, sin. a et cos. a seront les composantes des vitesses absolues parallèlement et perpendiculairement à celui-ci; et le système d'ondes incident pourra être considéré comme l'assemblage de deux systèmes d'ondes dont les vibrations s'exécuteraient dans l'un parallèlement au plan d'incidence avec des vitesses absolues proportionnelles à sin. a, et dans l'autre perpendiculairement à ce plan avec des vitesses absolues proportionnelles à cos. a. Les mêmes vitesses absolues dans les deux systèmes d'ondes réfléchis seront pour le premier :

$$v = -\sin a \,.\, \frac{\tang(i-i')}{\tang(i+i')},$$

et, pour le second,

$$v = -\cos a \,.\, \frac{\sin(i-i')}{\sin(i+i')}.$$

Or l'un et l'autre ont parcouru le même chemin et ont été réfléchis à la surface de séparation des deux milieux, si la réflexion est partielle et les formules réelles, comme nous le supposons ici; en sorte qu'il n'y aura point entre les deux systèmes d'ondes de différence de chemins parcourus, et que dans l'un et l'autre les mêmes périodes des oscillations ou les vitesses absolues correspon-

dantes répondront au même point du rayon ; elles seront donc constamment dans le même rapport et produiront toujours le long du rayon réfléchi des résultantes dirigées suivant le même plan ; ainsi la lumière réfléchie sera aussi complètement polarisée que la lumière incidente, et le nouveau plan de polarisation sera perpendiculaire aux directions de ces résultantes : or la tangente de l'angle qu'elles font avec le plan d'incidence est égale au rapport des deux valeurs de v que nous venons de trouver, c'est-à-dire, à

$$\frac{\sin a}{\cos a} \cdot \frac{\operatorname{tang}(i-i')\sin(i+i')}{\operatorname{tang}(i+i')\sin(i-i')},$$

ou,

$$\operatorname{tang} a \cdot \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')};$$

ainsi la co-tangente de l'angle du nouveau plan de polarisation avec le plan d'incidence sera égale à cette expression, ou la tangente à

$$\cot . a \cdot \frac{\cos(i-i')}{\cos(i+i')}.$$

Telle est l'expression de la loi des déviations que la lumière éprouve dans son plan de polarisation, lorsqu'elle est réfléchie à la surface extérieure des corps transparens. Dans la réflexion intérieure, la même loi doit avoir lieu pour les incidences correspondantes, c'est-à-dire celle des rayons réfractés qui auraient extérieurement l'incidence représentée par i ; car, en raison de la généralité de la formule, si l'on représente toujours par i l'angle d'incidence des rayons extérieurs ; il suffira de changer i en i' et i' en i dans l'expression

ci-dessus pour avoir la tangente du nouvel azimut du plan de polarisation lorsque la réflexion s'opère en dedans du corps transparent, ce qui donnera :

$$\cot . a \frac{\cos(i'-i)}{\cos(i+i')}, \text{ ou } \cot . a \frac{\cos(i-i')}{\cos(i+i')},$$

même expression que dans le cas précédent, en supposant, bien entendu, que a est toujours l'azimut du plan de polarisation du rayon immédiatement avant la réflexion.

Je n'ai pas encore vérifié la formule dans ce second cas, à cause de la nécessité de tailler les faces d'entrée et de sortie perpendiculairement aux rayons incidens et émergens pour les différentes obliquités dont on fait l'essai, si l'on veut que la déviation observée soit uniquement due à la réflexion intérieure. A la vérité, l'on pourrait faire cette vérification d'une manière indirecte en employant une glace à faces parallèles et tenant compte des déviations résultant des deux réfractions que le faisceau éprouve de la part de la première surface. Ce procédé aurait l'avantage de permettre de varier sans frais, et autant qu'on le désirerait, l'obliquité des rayons incidens. Je n'ai point encore fait ces expériences, mais je ne doute pas que leurs résultats ne fussent conformes à ceux du calcul basé sur les formules que je viens de donner. On en déduit pour la tangente de l'angle que le plan de polarisation d'un rayon réfracté fait avec le plan d'incidence :

$$\tfrac{1}{2} \cot . a . \left(\frac{\sin 2i + \sin 2i'}{\sin(i+i')}\right).$$

Quand on fait tomber de la lumière ordinaire sur la

surface d'un corps transparent, puisqu'elle peut toujours être considérée comme composée de quantités égales de mouvemens vibratoires parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence, si l'on veut avoir la proportion de lumière polarisée dans les rayons réfléchis, il suffira de calculer pour chaque incidence, au moyen des formules,

$$\frac{1}{2}\,\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}\,\frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')},$$

les proportions dans lesquelles se réfléchisent la lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence et la lumière polarisée perpendiculairement au même plan, et de diviser la différence de ces deux expressions par leur somme; le quotient sera la proportion de lumière polarisée contenue dans le faisceau réfléchi. Quant à la quantité de lumière polarisée par transmission, elle sera égale à l'autre, d'après la théorie que nous venons d'exposer, comme d'après les anciennes expériences de M. Arago.

En étudiant avec un prisme les modifications que la réflexion intérieure imprime à la lumière polarisée dans un azimut de 45° relativement au plan d'incidence, j'avais observé depuis long-temps que les rayons réfléchis ne conservaient leur polarisation primitive que jusqu'à la limite de la réflexion partielle, et que lorsque la réflexion devenait complète, la lumière réfléchie se trouvait en partie dépolarisée. Cette dépolarisation devenait totale après deux réflexions semblables sous une incidence de 50° environ. J'en avais conclu, d'après les règles d'interférences des rayons polarisés, que la lumière réfléchie se trouvait alors composée de deux systèmes d'ondes égaux différant d'un quart d'ondulation et pola-

risés l'un parallèlement, l'autre perpendiculairement au plan d'incidence; ce qui revient à dire que les deux faisceaux polarisés parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence dans lesquels on peut diviser le faisceau incident, n'ont pas été réfléchis en quelque sorte à la même profondeur, ou, s'ils l'ont été l'un et l'autre à la surface même, y ont éprouvé des modifications différentes dans les périodes de leurs vibrations, et de telle manière qu'après une de ces réflexions le faisceau polarisé suivant le plan d'incidence se trouve en retard d'un huitième d'ondulation sur l'autre, ou en avance de $\frac{3}{8}$, et après deux réflexions pareilles, en retard d'un quart ou en avance de $\frac{3}{4}$.

Mais cette différence de marche ou de période de vibration varie avec l'inclinaison des rayons; et la loi de ses variations m'avait paru si difficile à découvrir que depuis six ans que ces phénomènes de dépolarisation m'étaient connus, je n'avais pas même essayé d'en chercher la loi, et je n'espérais la trouver qu'après avoir résolu d'une manière complète le problème mathématique de la réflexion et de la réfraction. La solution que j'en viens de donner au commencement de ce Mémoire est sans doute bien incomplète, 1° en ce que je n'ai considéré que le cas où les deux milieux ayant la même élasticité, différeraient seulement par leurs densités, tandis qu'il doit arriver le plus souvent que les deux milieux diffèrent en même temps d'élasticité; 2° en ce que j'ai appuyé mes calculs sur un principe que je n'ai point démontré, principe évident à la vérité lorsque les vibrations s'exécutent parallèlement à la surface réfringente, mais qui aurait besoin de démonstration, dans le

cas contraire où les rayons sont polarisés perpendiculairement au plan de réflexion, c'est-à-dire où leurs vibrations s'exécutent dans ce plan.

Néanmoins, comme il paraît résulter des faits observés jusqu'à présent que les proportions de lumière réfléchie et transmise à la surface de contact des deux milieux, ainsi que l'angle de la polarisation complète, ne dépendent que du rapport de réfraction des deux milieux, c'est-à-dire du rapport des vitesses de propagation de la lumière dans chacun d'eux, quelle que soit d'ailleurs leur différence de nature et de densité pondérable (1), et par conséquent sans doute leur différence d'élasticité, il me paraît très-probable que si l'on avait égard dans le calcul à cette dernière différence, on aurait le même résultat qu'en attribuant uniquement à une différence de densité les vitesses différentes avec lesquelles la lumière parcourt ces deux milieux, et qu'ainsi l'on retomberait encore sur les formules (1) et (2). Quant à l'hypothèse subsidiaire sur laquelle elles reposent, elle me paraît aussi d'une grande probabilité, à en juger par l'accord satisfaisant entre ces formules et toutes les observations exactes sur lesquelles j'ai pu les vérifier jusqu'à présent. Ayant donc tout lieu de croire qu'on doit les considérer comme rigoureuses (et d'autant plus qu'elles ne sont pas seulement vérifiées par des faits, mais encore établies sur des considérations théoriques déjà très-probables en

(1) J'appelle ainsi la partie de la densité du milieu qu'on peut peser, c'est-à-dire celle du corps : quant à l'éther contenu entre les particules de ce corps, on ne peut pas le peser, parce qu'il est incoërcible.

elles-mêmes), j'ai cherché si ces mêmes formules qui m'avaient conduit d'une manière si simple à la loi des déviations que les rayons éprouvent dans leur plan de polarisation par l'effet de la réflexion extérieure, ne m'aideraient pas à deviner la loi des modifications d'une nature toute différente que la réflexion totale imprime à la lumière polarisée, et j'y suis effectivement parvenu au moyen des inductions que je vais exposer.

Les formules (1) et (2) conservent la forme réelle, pour toutes les valeurs de i comprises entre 0 et 90°, tant que le second milieu est plus réfringent que le premier; mais quand il l'est moins, c'est-à-dire lorsque le coëfficient n par lequel il faut multiplier sin. i pour avoir sin i' est plus grand que 1, avant d'atteindre 90°, on trouve une valeur de i pour laquelle la valeur correspondante de sin. i' est égale à 1 et passé laquelle ce sinus est plus grand que l'unité; alors cos. i' devient imaginaire et avec lui les formules (1) et (2) dans lesquelles il entre. Cependant, en vertu de la loi générale de continuité, si elles étaient une expression exacte des lois de la réflexion jusqu'à la limite dont nous venons de parler, elles doivent encore l'être après; mais l'embarras est de les interpréter et de deviner ce que l'analyse annonce dans ces expressions imaginaires. C'est néanmoins ce que nous allons tâcher de faire, sinon par des raisonnemens rigoureux, au moins par les inductions les plus naturelles et les plus probables.

Pour fixer les idées, prenons d'abord la formule (1):

$$v = \frac{\sin i \cos i' - \sin i' \cos i}{\sin i \cos i' + \sin i' \cos i},$$

qu'on peut mettre sous la forme,

$$v = -\frac{\sin i \sqrt{1 - n^2 \sin^2 i} - n \sin i \cos i}{\sin i \sqrt{1 - n^2 \sin^2 i} + n \sin i \cos i},$$

ou, multipliant haut et bas par le numérateur,

$$v = -\frac{\sin^2 i (1 - n^2 \sin^2 i) + n^2 \sin^2 i \cos^2 i - 2n \sin^2 i \cos i \sqrt{1 - n^2 \sin^2 i}}{\sin^2 i (1 - n^2 \sin^2 i) - n^2 \sin^2 i \cos^2 i},$$

ou,

$$v = -\frac{1 - n^2 \sin^2 i + n^2 \cos^2 i - 2n \cos i \sqrt{1 - n^2 \sin^2 i}}{1 - n^2 \sin^2 i - n^2 \cos^2 i}.$$

Tant que $n^2 \sin^2 i$ est plus petit que 1, cette valeur de v est réelle; quand $1 = n^2 \sin^2 i$, elle devient:

$$-\frac{n^2 \cos^2 i}{-n^2 \cos^2 i}, \text{ ou } +1;$$

c'est-à-dire que la totalité de la lumière incidente est réfléchie; mais lorsque $n^2 \sin^2 i$ est plus grand que 1, le radical $\sqrt{1 - n^2 \sin^2 i}$, qui s'était évanoui dans le dernier cas, reparaît, et de réel qu'il était auparavant devient imaginaire; alors nous le mettrons sous la forme $\sqrt{n^2 \sin^2 i - 1} \cdot \sqrt{-1}$, et la valeur de v sous celle-ci:

$$v = \frac{1 - n^2 \sin^2 i + n^2 \cos^2 i}{-1 + n^2 \sin^2 i + n^2 \cos^2 i} + \frac{-2n \cos i \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1} \times \sqrt{-1}}{-1 + n^2 \sin^2 i + n^2 \cos^2 i};$$

ou,

$$v = -\frac{1 + n^2 - 2n^2 \sin^2 i}{n^2 - 1} - \frac{2n \sqrt{(1 - \sin^2 i)} \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1} \times \sqrt{-1}}{n^2 - 1} \ldots (A).$$

On voit que cette valeur de v est la somme d'une quantité réelle et d'une quantité imaginaire. Quand $n^2 \sin^2 i = 1$, le terme imaginaire s'évanouit et le terme

réel devient égal à 1 ; mais lorsque $n^2 \sin^2 i$ est plus grand que 1, quoique la valeur de ν renferme alors un terme imaginaire et que le terme réel devienne plus petit que 1, il est certain, d'après la théorie (1) comme d'après l'expérience, que la totalité de la lumière incidente est encore réfléchie : d'une autre part, rien n'est changé dans le milieu que parcourent les rayons réfléchis ; c'est toujours le premier milieu ; ainsi nous savons d'avance que le coëfficient commun des vitesses absolues des molécules dans les ondes réfléchies doit être réel et égal à 1 ; que signifie donc le terme imaginaire qui entre dans ce coëfficient ν? Il signifie sans doute que les périodes de vibration des ondes réfléchies, qui, dans les bases du calcul, avaient été supposées coïncider *à la surface* pour les ondes incidentes et réfléchies, ne coïncident plus ; en effet, si c'est la véritable interprétation de l'expression imaginaire, l'analyse ne pouvant pas abandonner dans ses réponses la supposition fondamentale de cette coïncidence, nous donnera nécessairement, pour coëfficient des vitesses absolues réfléchies, une quantité imaginaire ; car si l'on représente par x le chemin parcouru à partir de la surface et que sin. $(a+x)$ soit la vitesse absolue d'un point de l'onde réfléchie situé

(1) A l'aide du principe des interférences, on démontre aisément (du moins pour un point éloigné de la surface réfringente d'une distance très-grande relativement à la longueur d'ondulation) que la lumière transmise est nulle dans ce cas, et par conséquent, d'après le principe de la conservation des forces vives, la lumière réfléchie doit être égale à la lumière incidente.

à la distance x, dans le cas où ses périodes de vibration coïncidaient à la surface avec celles de l'onde incidente, si ces périodes sont retardées ou avancées dans l'onde réfléchie d'une certaine quantité, la vitesse absolue du même point sera $\sin(a'+x)$: or, quel que soit le coëfficient réel A par lequel on multiplie $\sin(a+x)$, on ne pourra jamais faire que $A\sin(a+x)$ soit égal à $\sin(a'+x)$ pour toutes les valeurs de x, c'est-à-dire qu'en continuant à compter les périodes de vibration comme on l'avait fait d'abord, il n'est aucun coëfficient constant réel qui puisse servir à représenter les vitesses absolues dont les diverses molécules du milieu sont animées à chaque instant par l'effet des ondes réfléchies. Cela posé, et suivant toujours la même idée, nous pouvons concevoir le système d'ondes réfléchies décomposé en deux autres différant d'un quart d'ondulation et dont l'un aurait toujours à la surface entre ses vibrations et celle des ondes incidentes, la coïncidence de période que nous avions supposée primitivement dans notre calcul, ou, en d'autres termes, serait réfléchi à la surface même de séparation des deux milieux; alors le coëfficient de ce système d'ondes sera réel et celui de l'autre imaginaire. Si la forme à laquelle nous avons amené la valeur de v met en évidence ces deux coëfficiens, il faut que le carré du premier terme

$$\frac{1-n^2\sin^2 i+n^2\cos^2 i}{-1+n^2},$$

plus le carré du second

$$\frac{-2n\cos i\sqrt{n^2\sin^2 i-1}}{-1+n^2},$$

qui dans la valeur de v est affecté du facteur imaginaire $\sqrt{-1}$, donnent une somme égale à l'unité : or, c'est effectivement ce qui a lieu. Nous pouvons donc, avec un espoir bien fondé de ne pas nous méprendre, déterminer la position du système d'ondes réfléchi d'après ces deux systèmes composans, dont l'un, partant de la surface même, a pour coëfficient de ses vitesses absolues

$$\frac{1 + n^2 - 2n^2 \sin^2 i}{n^2 - 1},$$

et l'autre, qui diffère du premier d'un quart d'ondulation, a pour coëfficient

$$\frac{-2n\sqrt{(1 - \sin^2 i)}\sqrt{n^2 \sin^2 i - 1}}{n^2 - 1}.$$

Après avoir déterminé de cette manière la position du système d'ondes résultant, le procédé le plus direct pour vérifier le résultat du calcul serait de comparer par interférence la différence de marche entre deux rayons voisins dont l'un aurait éprouvé la réflexion totale sous une inclinaison donnée, et dont l'autre, réfléchi sous la même inclinaison et par la même surface, ne l'aurait été que partiellement au moyen du contact d'un liquide réfringent en son point d'incidence. Je n'ai pas encore eu le temps de faire cette expérience ; et comme l'objet principal de mes recherches théoriques était de découvrir la loi des modifications imprimées à la lumière polarisée par la réflexion totale, modifications qui dépendent de la différence de position que cette réflexion établit entre les ondes polarisées suivant le plan d'incidence et celles qui sont polarisées perpendiculairement à ce plan, j'ai dû calculer d'abord cette différence et voir si elle

s'accordait avec les faits que je connaissais, puis en vérifier l'expression générale par des expériences nouvelles.

Pour avoir les coëfficiens des deux systèmes d'ondes composans de la lumière réfléchie, lorsque les rayons incidens sont polarisés perpendiculairement au plan de réflexion, il faut appliquer à la formule (2) les transformations et les raisonnemens que nous venons d'employer pour la formule (1); et d'abord nous chasserons les imaginaires du dénominateur en multipliant haut et bas par le numérateur, ce qui nous donnera :

$$v = -\frac{\sin^2 i \cos^2 i + \sin^2 i' \cos^2 i' - 2 \sin i \cos i \sin i' \cos i'}{\sin^2 i \cos^2 i - \sin^2 i' \cos^2 i'},$$

expression qu'on peut mettre sous la forme :

$$v = -\frac{\cos^2 i + n^2(1 - n^2 \sin^2 i) - 2n \cos i \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1} \times \sqrt{-1}}{\cos^2 i + n^2 (n^2 \sin^2 i - 1},$$

ou,

$$v = +\frac{(n^4 + 1) \sin^2 i - n^2 - 1}{(n^2 - 1)\left((n^2 + 1) \sin^2 i - 1\right)} +$$

$$\frac{2n \sqrt{(1 - \sin^2 i)(n^2 \sin^2 i - 1)} \times \sqrt{-1}}{(n^2 - 1)\left((n^2 + 1) \sin^2 i - 1\right)} \ldots\ldots \text{(B)}.$$

Nous considérerons donc la lumière réfléchie comme composée de deux systèmes d'ondes séparés par un quart d'ondulation, dont l'un, parti de la surface, aura pour coëfficient de ses vitesses absolues :

$$\frac{(n^4 + 1) \sin^2 i - n^2 - 1}{(n^2 - 1)\left((n^2 + 1) \sin^2 i - 1\right)},$$

et l'autre,

$$\frac{2n \sqrt{(1 - \sin^2 i)(n^2 \sin^2 i - 1)}}{(n^2 - 1)\left((n^2 + 1) \sin^2 i - 1\right)};$$

et l'on trouve en effet que la somme des carrés de ces deux coëfficiens est égale à 1.

Pour les simplifier, remplaçons la constante n^2 par c et la quantité variable $\sin^2 i$ par x, alors ils deviennent :

$$\frac{(c^2+1)x-c-1}{(c-1)\big((c+1)x-1\big)}, \text{ et } \frac{2\sqrt{c(1-x)(cx-1)}}{(c-1)\big((c+1)x-1\big)}.$$

Par le même changement de lettres dans la formule (A), on a :

$$\frac{c+1-2cx}{c-1}, \text{ et } \frac{-2\sqrt{c(1-x)(cx-1)}}{c-1},$$

pour les coëfficiens correspondans, dans le cas où la lumière incidente est polarisée suivant le plan d'incidence.

On sait que pour déterminer la position de chacun des deux systèmes d'ondes résultans, quand ces deux systèmes composans sont comme ici séparés par un quart d'ondulation, le calcul d'interférence est absolument semblable au calcul qu'on fait en statique pour trouver la direction de la résultante de deux forces rectangulaires. Ainsi, la longueur d'ondulation étant représentée par une circonférence entière, si nous représentons par l'angle α la distance qui sépare les points homologues du système résultant et du système composant réfléchi à la surface, nous aurons pour le cas où la lumière incidente est polarisée suivant le plan de réflexion :

$$\cos\alpha = \frac{c+1-2cx}{c-1}, \text{ et } \sin\alpha = \frac{-2\sqrt{c(1-x)(cx-1)}}{c-1},$$

et représentant par l'angle β la distance du système résultant au système composant réfléchi à la surface, dans

le cas où les rayons ont été polarisés perpendiculairement au plan d'incidence, nous aurons :

$$\cos\beta=\frac{(c^2+1)x-c-1}{(c-1)\left((c+1)x-1\right)},\text{ et }\sin\beta=\frac{2\sqrt{c(1-x)(cx-1)}}{(c-1)\left((c+1)x-1\right)}.$$

Pour avoir l'intervalle qui sépare les points correspondans des deux systèmes d'ondes résultans, c'est-à-dire, leur différence de marche, il suffit de calculer $\alpha-\beta$, ce qu'on peut faire aisément au moyen de la formule

$$\cos(\alpha-\beta)=\cos\alpha\,\cos\beta+\sin\alpha\,\sin\beta\,;$$

substituant à la place de $\cos\alpha$, $\sin\alpha$, $\cos\beta$, $\sin\beta$, leurs valeurs, on a :

$$\cos(\alpha-\beta)=\frac{(c+1-2cx)\left((c^2+1)x-c-1\right)-4c(1-x)(cx-1)}{(c-1)^2\left((c+1)x-1\right)},$$

ou, effectuant les multiplications du numérateur, et ordonnant par rapport à x,

$$\cos(\alpha-\beta)=\frac{-2c(c-1)^2x^2+(c+1)(c-1)^2x-(c-1)^2}{(c-1)^2\left((c+1)x-1\right)},$$

ou enfin, divisant haut et bas par $(c-1)^2$,

$$\cos(\alpha-\beta)=\frac{-2cx^2+(c+1)x-1}{(c+1)x-1}.$$

Pour employer cette formule, il faut se rappeler que x est le carré du sinus d'incidence intérieure, c le carré du rapport de réfraction, et que l'arc $\alpha-\beta$ divisé par la circonférence exprime la fraction d'ondulation dont le système d'ondes polarisé perpendiculairement au plan d'incidence est en avance ou en arrière du système d'ondes

polarisé suivant ce plan, après la réflexion; car le signe de l'arc α-β ne peut pas être indiqué par son cosinus.

La formule (2), qui nous a donné le coëfficient des vitesses absolues de l'onde refléchie, quand les rayons incidens sont polarisés perpendiculairement au plan de réflexion présente dans l'interprétation de son signe une petite difficulté qui pourrait, au premier abord, faire penser qu'elle ne s'accorde pas avec les observations sur la déviation du plan de polarisation dans la réflexion extérieure : pour nous faire mieux entendre, prenons le cas où l'angle i est presque égal à 90°, c'est-à-dire où les rayons incidens sont presque parallèles à la surface; on sait qu'alors le plan de polarisation des rayons réfléchis est sur le prolongement des rayons incidens. Cependant la valeur

$$v = -\frac{\sin i \cos i - \sin i' \cos i'}{\sin i \cos i + \sin i' \cos i'}$$

devient alors $v = + 1$, tandis que l'autre formule

$$v = -\frac{\sin i \cos i' - \sin i' \cos i}{\sin i \cos i' + \sin i' \cos i}$$

donne dans le même cas $v = - 1$, ce qui semblerait indiquer, au premier abord, que le premier système d'ondes exécute ses vibrations au point d'incidence dans le même sens que le faisceau incident, et le second système d'ondes en sens contraire du faisceau incident qui l'a produit, d'où résulterait un mouvement composé perpendiculaire à celui de l'ensemble des deux faisceaux incidens. Mais il faut faire attention que cette interprétation du signe est vraie pour les rayons polarisés suivant le plan d'incidence, dont les vibrations sont toujours parallèles dans

les ondes incidentes, transmises et réfléchies, quelle que soit l'inclinaison de ces rayons; tandis qu'on ne peut pas entendre de la même manière le signe + dans le second cas, où la direction des vibrations réfléchies fait en général un certain angle avec celle des vibrations incidentes. Quand les rayons sont perpendiculaires à la surface, ces deux directions coïncident; mais à mesure que l'obliquité augmente, elles s'écartent l'une de l'autre et ne finissent par coïncider de nouveau à l'autre limite qu'après avoir décrit chacune 90° ou ensemble 180°, d'où l'on pourrait déjà conclure que le signe de la valeur de v doit être interprété d'une manière opposée. Et en effet, si l'on remonte à l'équation par laquelle nous avons exprimé que la composante horizontale de la vitesse absolue dans l'onde transmise était égale à la somme de celles de l'onde incidente et de l'onde réfléchie prise avec son signe, ou que le signe positif ou négatif de celle-ci indique qu'elle porte les molécules parallèlement à la surface, dans le même sens que l'onde incidente ou en sens contraire; or, considérons le cas où les rayons ayant dépassé l'inclinaison de la polarisation complète, la valeur de v est devenue positive; soit *IC* (fig. 8) l'onde incidente qui a produit l'onde réfléchie *IR*; il est évident, par la seule inspection de la figure, que dire que les composantes des deux vitesses absolues parallèles à la surface *AB* ont le même signe, agissent dans le même sens, c'est dire que si la vitesse absolue qui agit suivant *IC* tend à éloigner la molécule *I* du milieu inférieur, la vitesse absolue de l'onde réfléchie agissant suivant *RI* tend à l'y faire entrer, et qu'en conséquence, à la limite, lorsque les rayons étant pa-

rallèles à la surface les deux ondes lui seront perpendiculaires, leurs vitesses absolues agiront précisément en sens contraires. Ainsi puisque, d'après nos calculs, la vitesse absolue a le même signe que sa composante horizontale, nous nous rappellerons qu'une valeur positive de ν indique seulement la similitude de signe dans les composantes horizontales des ondes incidentes et réfléchies, ou, ce qui est plus simple pour le cas dont nous nous occupons, nous changerons le signe de ν, en convenant que les vitesses absolues dans les ondes incidentes et réfléchies porteront le même signe, quand elles pousseront les molécules de la surface du même côté, et des signes contraires, lorsque l'une les poussera en dedans du premier milieu et l'autre en dedans du second.

Cela posé, la valeur de ν changeant de signe dans le cas où les rayons incidens sont polarisés perpendiculairement au plan de réflexion, sin β et cos β en changent aussi et par conséquent la valeur de $\cos(\alpha-\beta)$, qui devient :

$$\cos(\alpha-\beta)=\frac{2cx^2-(c+1)x+1}{(c+1)x-1}\ldots\ldots \quad (C).$$

Vérifions d'abord cette formule sur les faits qui nous sont connus : nous savons d'abord qu'aux deux limites de la réflexion totale il n'y a plus aucune dépolarisation partielle du faisceau incident polarisé dans l'azimut de 45° ; et en effet, pour la première, $n \sin i=1$, par conséquent $n^2 \sin^2 i$, ou,

$$cx=1,\ \cos(\alpha-\beta)=\frac{2x-1-x+1}{1+x-1},\ \text{ou}\ \cos(\alpha-\beta)=1\ ;$$

pour la seconde limite, quand les rayons sont parallèles à la surface,

$$x=1,\ \text{et}\ \cos(\alpha-\beta)=\frac{2c-c-1+1}{c+1-1}=1\ ;$$

ainsi, dans un cas comme dans l'autre, l'angle $\alpha-\beta$ est égal à zéro ou à un nombre entier de circonférences, et conséquemment il n'y a pas de différence de marche entre les deux systèmes d'ondes polarisés parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence qui composent le faisceau réfléchi; leur réunion doit donc reproduire une lumière complètement polarisée, comme la lumière incidente, et précisément dans l'azimut donné par l'expérience. Nous savons encore que sous l'incidence de 50°, la différence de marche entre les deux systèmes d'ondes réfléchis est égale à un huitième d'ondulation, ou du moins n'en diffère que très-peu; or, si l'on met dans la formule $\sin^2(50°)$ à la place de x, et à la place de c le carré de 1,51, qui est l'index de réfraction de la glace de St.-Gobain, on trouve :

$$\cos(\alpha-\beta)=\frac{0,6456}{0,9248},$$

ce qui donne pour $\alpha-\beta$ un arc de 45° 43′ $\frac{1}{2}$, quantité presque égale au huitième de la circonférence, puisqu'elle n'en diffère pas d'un soixantième.

J'avais reconnu aussi dans mes anciennes observations que la dépolarisation partielle produite par une seule réflexion dans le verre ne dépasse guère ce terme, et qu'après avoir resté quelque temps au même point pendant qu'on augmente l'inclinaison des rayons incidens, elle diminue continuellement jusqu'à la seconde limite de réflexion totale, où elle devient tout-à-fait insensible. On peut, à l'aide de la formule (Ç), calculer ce *maximum*, qui répond au *minimum* de $\cos(\alpha-\beta)$, en différenciant par rapport à x et égalant le coëfficient différentiel à zéro, ce qui donne, après plusieurs réductions,

$(c+1)x-2=0$, d'où l'on tire, $x=\frac{2}{c+1}$, et substituant cette valeur de x dans la formule (C), on a $\cos(\alpha-\beta)=\frac{8c}{(c+1)^2}-1$; en substituant à la place de c sa valeur, on trouve $45^\circ\ 56'\frac{1}{2}$ pour le *maximum* de $\alpha-\beta$, ce qui excède bien peu, comme on voit, le huitième de la circonférence. En mettant aussi pour c sa valeur dans la formule x ou $\sin^2 i=\frac{2}{c+1}$, on trouve $i=51^\circ 20'\frac{1}{3}$; tel est l'angle d'incidence qui donne le *maximum* de dépolarisation partielle produite par une seule réflexion intérieure du verre de St.-Gobain.

Après m'être assuré ainsi que la formule (C) représentait bien la marche générale du phénomène entre les deux limites de la réflexion complète et donnait précisément à ces deux limites et dans l'incidence de 50° les résultats que j'avais observés depuis long-temps, j'ai fait quelques expériences nouvelles pour vérifier cette formule dans les incidences intermédiaires. Le degré de dépolarisation le plus facile à constater est celui de la dépolarisation complète, parce qu'il donne deux images d'égale intensité quand on analyse la lumière avec un rhomboïde de spath d'Islande, et deux images incolores quand on la fait passer dans un tube rempli d'essence de térébenthine; c'est pourquoi j'ai toujours fait en sorte d'arriver à la dépolarisation complète par la succession des réflexions totales, dans les expériences nouvelles que je vais rapporter.

D'après la valeur *maximum* que nous venons de trouver pour $\alpha-\beta$, et qui excède à peine d'un degré le huitième de la circonférence, il est clair que pour avoir entre les deux faisceaux une différence de marche égale

à un quart d'ondulation, il faut au moins deux réflexions totales dans l'intérieur du verre. J'ai voulu déduire de la formule (C) l'incidence exacte qui satisfaisait à cette condition, c'est-à-dire donnait rigoureusement un huitième d'ondulation de différence à chaque réflexion, et pour que la formule pût servir à d'autres expériences où le nombre des réflexions serait plus considérable, j'ai résolu le problème d'une manière générale en représentant par a le cosinus de la partie quelconque de circonférence à laquelle on voulait que l'arc $\alpha-\beta$ fût égal, et égalant la valeur de $\cos(\alpha-\beta)$ au cosinus donné a, j'ai eu l'équation :

$$\frac{2cx^2-(c+1)x+1}{(c+1)x-1}=a, \text{ ou, } 2cx^2-(c+1)x+1=a(c+1)x-a,$$

ou enfin,

$$x^2-\frac{(c+1)(a+1)x}{2c}+\frac{a+1}{2c}=0;$$

d'où l'on tire :

$$x=\frac{(c+1)(1+a)\pm\sqrt{(1+a)\left((c+1)^2(1+a)-8c\right)}}{4c}=\sin^2 i \ldots \text{(D)}.$$

On voit que x, ou $\sin^2 i$, a en général deux valeurs différentes, qui ne deviennent égales que dans le cas du *maximum* de la différence de marche $\alpha-\beta$, parce qu'alors a étant égal à

$$\frac{8c}{(c+1)^2}-1, \text{ ou } a+1 \text{ à } \frac{8c}{(c+1)^2}, \ (c+1)^2(1+a)-8c=0,$$

et le radical s'évanouit.

Quand on fait a égal $\cos 45^\circ$ ou $\sqrt{\frac{1}{2}}$, on trouve pour les deux valeurs correspondantes de l'angle d'incidence, $i=48^\circ 37'\frac{1}{2}$ et $i=54^\circ 37'\frac{1}{3}$.

La première des valeurs étant plus voisine que l'autre de la première limite de la réflexion complète, qui est différente pour les diverses espèces de rayons ; on sent aisément que, calculée d'après le rapport de réfraction des rayons jaunes, elle devra donner des résultats moins semblables pour les rayons de différente réfrangibilité ; c'est donc la seconde valeur qu'il faut adopter de préférence, si l'on veut avoir plus d'uniformité dans les modifications imprimées aux diverses espèces de rayons colorés qui composent la lumière blanche. J'ai fait tailler un parallélipipède de verre de St.-Gobain (voy. fig. 9), dont les faces d'entrée et de sortie étaient inclinées de 54° 37′ sur les deux autres, de manière qu'elles fussent perpendiculaires au faisceau polarisé dans l'azimut de 45°, qui éprouvait successivement deux réflexions inté rieures sur celles-ci, sous l'idcidence calculée de 54° 37′. Alors, analysant les rayons émergens avec un rhomboïde de spath calcaire, j'ai trouvé les deux images sensiblement incolores et d'égale intensité, dans quelque azimut que je tournasse sa section principale.

Cette expérience n'étant guère qu'une répétition de celles que j'avais faites anciennement, mais seulement plus exacte et éclairée par la théorie, ne pouvait en être considérée comme une vérification nouvelle; c'est pourquoi j'ai essayé de produire la même modification, ou d'obtenir une différence de marche d'un quart d'ondulation, d'abord par trois et ensuite par quatre réflexions totales.

Dans le premier cas, il faut que $\alpha-\beta$ soit égal à un tiers de quadrans, ou que a soit égal à cos 30° ; cette valeur substituée dans la formule (D), donne pour

l'angle d'incidence i qui satisfait à cette condition, $43^\circ\,10'\frac{2}{3}$ et $69^\circ\,12'\frac{1}{3}$. J'ai voulu vérifier par l'expérience ces deux valeurs de i, et pour cela j'ai fait tailler deux verres trapézoïdaux (fig. 10), dont les faces d'entrée et de sortie étaient inclinées en sens contraires sur les deux faces réfléchissantes, dans l'un de $43^\circ\,11'$ et dans l'autre de $69^\circ\,12'$, de sorte qu'elles fussent perpendiculaires aux rayons incidens et émergens réfléchis dans le premier verre sous l'incidence de $43^\circ\,11'$ et dans le second sous celle de $69^\circ\,12'$.

La première incidence s'approche trop de l'origine de la réflexion totale pour que la valeur de $\alpha-\beta$ ne varie pas sensiblement d'une espèce de rayon aux autres; aussi ai-je remarqué quelques traces de coloration dans les deux images en analysant le faisceau émergent avec un rhomboïde de spath calcaire; mais d'ailleurs il paraissait aussi complètement dépolarisé qu'on pouvait s'y attendre.

L'autre verre, taillé d'après l'incidence de $69^\circ\,12'$, m'a donné un faisceau modifié d'une manière beaucoup plus uniforme pour les diverses espèces de rayons, et qui, analysé par la double réfraction, donnait toujours deux images blanches et d'égale intensité dans quelque azimut qu'on tournât la section principale du cristal.

J'ai ensuite produit la même modification par quatre réflexions consécutives; il faut pour cela que $\alpha-\beta$ soit égal à un quart de cadran, ou que $a=\cos 22^\circ\,30'$; ce qui donne pour i les deux valeurs suivantes :

$$i=42^\circ\,19'\,50'' \quad \text{et} \quad i=74^\circ\,41'\,50''.$$

La première valeur de i était trop voisine de l'origine de la réflexion totale (que les rayons jaunes éprouvent à

41° 28′ 20″ d'incidence) pour que je ne fusse pas certain d'avance qu'elle me donnerait des images colorées; c'est pourquoi je n'ai employé que la seconde, en faisant tailler un parallélipipède (voy. fig. 11) de verre dont les faces d'entrée et de sortie faisaient un angle de 74° 42′ avec les deux surfaces réfléchissantes et dont la longueur était calculée de façon que les rayons éprouvassent dans son intérieur les quatre réflexions totales, sous l'incidence calculée. J'ai obtenu de cette manière un faisceau parfaitement dépolarisé ou, en d'autres termes, qui avait reçu bien complètement la polarisation circulaire.

J'ai voulu vérifier encore mes formules par une expérience sur la réflexion totale au contact du verre et de l'eau. J'ai cherché d'abord la valeur *maximum* que cette réflexion pouvait donner pour $\alpha - \beta$, et j'ai trouvé 14°, qui répond à l'incidence $i = 69° 34'$; par conséquent six réflexions pareilles ne suffiraient pas pour atteindre 90° et produire exactement la dépolarisation complète; il en faudrait au moins sept, et comme elles auraient lieu sous des incidences assez obliques, il faudrait une plaque de verre d'une assez grande longueur, pour que l'on pût craindre que, quelque bien recuite qu'elle fût, elle ne produisît sur un aussi long trajet entre les deux faisceaux quelque différence de marche indépendante des réflexions complètes et provenant d'une double réfraction très-faible. C'est pourquoi j'ai préféré combiner seulement deux réflexions totales au contact du verre et de l'eau avec deux réflexions totales au contact du verre et de l'air qui devaient compléter la dépolarisation commencée par celles-là. J'ai trouvé que l'incidence qui donnerait $\alpha - \beta = 31°$ dans la réflexion intérieure du verre

seul était $i = 68° 27'$, différant peu, comme on voit, de l'incidence $i = 69° 34'$; qui répond au *maximum* de $\alpha - \beta$ pour le contact du verre et de l'eau; or, comme une quantité varie peu autour de son *maximum*, en adoptant l'incidence de 68° 27', je devais avoir encore bien près de 14° pour la réflexion au contact du verre et de l'eau; et en effet j'ai trouvé par le calcul 13° 53' $\frac{2}{3}$, qui ajouté à 31° donne 44° 53' $\frac{2}{3}$, dont le double est 89° 47' $\frac{1}{3}$, qui diffère bien peu, comme on voit, d'un quart de circonférence. J'ai donc fait tailler un parallélipipède de verre, dont les faces d'entrée et de sortie étaient inclinées sur les deux autres de 68° 27' et dont la longueur avait été déterminée de manière qu'après quatre réflexions intérieures sous l'incidence de 68° 27', les rayons incidens qui entraient par le milieu de la face antérieure sortissent aussi par le milieu de la seconde, en sorte qu'il suffisait d'incliner le parallélipipède de verre jusqu'à ce que la face d'entrée vînt se peindre au milieu de la face de sortie pour être certain que les rayons qui arrivaient à l'œil avaient été réfléchis sous l'incidence calculée (1). Lorsque le parallélipipède de verre n'était en contact qu'avec l'air, le faisceau émergent analysé par un rhomboïde de spath calcaire donnait deux images d'intensités variables et généralement inégales, et l'on pouvait reconnaître que la lumière avait passé le point de la polarisation circulaire. Mais quand on appliquait une feuille de papier mouillé sur une des faces réfléchissantes, le faisceau

(1) J'avais réglé de la même manière la longueur des autres morceaux de verre employés dans les expériences précédentes.

émergent paraissait complètement dépolarisé ou polarisé circulairement, conformément au calcul. Enfin, quand on mouillait les deux faces réfléchissantes, la lumière n'était dépolarisée qu'en partie, et l'on pouvait reconnaître, à la direction de son plan de polarisation partielle, qu'elle était encore en deçà et non pas au-delà de la dépolarisation complète, comme dans le cas où aucune des deux faces n'avait été mouillée.

Je me suis borné jusqu'à présent à ces cinq expériences, qui, jointes à mes anciennes observations sur les mêmes phénomènes, me paraissent établir suffisamment l'exactitude de la formule (C). Je ne doute pas qu'elle ne fournisse aussi une représentation fidèle des phénomènes de coloration très-sensible qu'on observe surtout dans le voisinage de la limite commune des réflexions totale et partielle, en supposant toujours qu'on emploie de la lumière polarisée dans un azimut de 45° relativement au plan de réflexion, et qu'on analyse le faisceau émergent avec un rhomboïde de spath calcaire (1). Pour vérifier la formule dans ce cas, il faudrait d'abord calculer, d'après les différens degrés de réfrangibilité des diverses espèces de rayons colorés, les différentes valeurs de $\alpha - \beta$ qui correspondraient à l'incidence donnée : ayant déterminé ainsi la différence de

(1) M. Brewster est le premier qui ait remarqué ces phénomènes ; mais, d'après la manière dont il les décrit et les lois qu'il leur suppose, il paraît qu'il a confondu avec ces effets de la réflexion totale, des phénomènes ordinaires de polarisation résultant de quelque trempe accidentelle des prismes qu'il aura employés.

marche entre les deux systèmes d'ondes émergens polarisés parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence, pour les sept principales espèces de rayons colorés ; on calculerait aisément, au moyen des formules d'interférence, l'intensité que chaque espèce devrait avoir dans l'image ordinaire et l'image extraordinaire pour un azimut quelconque de la section principale du rhomboïde, et substituant les intensités trouvées dans la formule empyrique de Newton qui donne la couleur résultant d'un mélange de rayons, on trouverait les teintes que doivent offrir les deux images, et l'on verrait si elles s'accordent avec l'observation.

Je me propose de faire ces expériences et ces calculs lorsque j'aurai plus de loisir ; mais je crains que l'époque où il me sera possible de les entreprendre et de compléter la vérification directe des formules (1) et (2) ne soit encore un peu éloignée.

Malgré tout ce que mes recherches sur la réflexion laissent encore à désirer, tant sous le rapport théorique que sous celui des vérifications expérimentales, il me semble qu'elles établissent déjà avec un haut degré de probabilité l'exactitude des formules que j'ai données dans ce Mémoire, vu le nombre de faits exacts par lesquels elles sont déjà confirmées et la variété des phénomènes qu'elles embrassent. Car les formules (1) et (2), par exemple, qui s'accordent avec les phénomènes connus de la réflexion de la lumière polarisée et se trouvent vérifiées par deux observations très-précises de M. Arago sur l'intensité de la lumière réfléchie sous des incidences obliques, représentent encore très-bien les déviations que j'avais observées dans le plan de polarisation de la

lumière réfléchie à la surface extérieure du verre et de l'eau, et cela par une déduction qui est une conséquence immédiate et forcée des idées théoriques qui m'ont servi à découvrir ces formules. Quant à la formule (C), que j'en ai tirée aussi et qui représente la loi des modifications imprimées par la réflexion totale, je dois convenir qu'elle n'en découle pas d'une manière aussi nécessaire; mais elle m'en paraît l'interprétation la plus naturelle, quand la valeur de ν devient imaginaire, et cette interprétation qui se vérifie sur les formules même, se trouve d'ailleurs confirmée par les cinq expériences que je viens de rapporter et par mes observations antérieures.

Pour résoudre le problème rigoureusement, au lieu de chercher à deviner ce que l'analyse indique dans des formules qui deviennent imaginaires, il aurait fallu recommencer le calcul pour le cas de la réflexion complète, en y exprimant la condition que le mouvement vibratoire ne peut pas se propager dans le second milieu, ou que du moins s'il y pénètre, comme certaines expériences paraissent l'indiquer, il ne s'étend qu'à une petite distance de la surface de contact des deux milieux. Je me propose de reprendre par la suite le problème dans son entier et de le traiter d'une manière plus rigoureuse et plus générale, en supposant que les deux milieux diffèrent non-seulement en densité, mais encore en élasticité. Dans ces nouvelles recherches théoriques, les résultats que j'ai obtenus déjà me seront très-utiles, car c'est un grand point de connaître d'avance les théorèmes auxquels on doit arriver et de n'avoir plus qu'à les démontrer.

Je me proposais d'exposer à la fin de ce Mémoire des

calculs d'interférences qui présentent sous une forme très-simple le genre de vibrations imprimées aux rayons polarisés par la réflexion complète; mais n'en ayant pas le temps, et ces calculs étant d'ailleurs sans difficulté, je me contenterai d'en énoncer les résultats principaux.

Lorsque le faisceau incident est polarisé dans un azimut de 45° relativement au plan de réflexion, les deux systèmes d'ondes polarisés parallèlement et perpendiculairement à ce plan dont la lumière réfléchie est composée sont d'égale intensité; si par deux ou un plus grand nombre de réflexions totales on a établi entre eux une différence de marche égale à un quart d'ondulation, ou à un nombre entier et impair de quarts d'ondulation, les molécules décriront de petits cercles autour de leurs positions d'équilibre et avec une vitesse uniforme : si la différence de marche est un nombre pair de quarts d'ondulation elles décriront des lignes droites ; enfin, si cette différence n'est pas un nombre entier de quarts d'ondulation, les courbes décrites seront des ellipses. Ce seront encore des ellipses, la différence de marche étant un nombre entier et impair de quarts d'ondulation, si les deux systèmes d'ondes n'ont pas la même intensité, comme cela aurait lieu dans le cas où la lumière incidente n'aurait pas été polarisée à 45° du plan de réflexion, ou si deux systèmes d'ondes polarisées venant à interférer dans des circonstances quelconques, leurs plans de polarisation n'étaient pas rectangulaires.

CONSIDÉRATIONS *générales sur les changemens qui s'opèrent dans l'état électrique des corps, par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques, et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes.*

PAR M. BECQUEREL.

EXPOSÉ.

LES changemens qu'éprouvent dans le cours des siècles plusieurs des substances qui composent la couche superficielle de notre globe attirent depuis long-temps l'attention des physiciens, sans que la question ait été résolue. Dans un précédent Mémoire, j'ai cherché à découvrir quelques unes des causes qui concourent à ces changemens. La discussion qui s'est élevée entre les vulcanistes et les neptunistes, relativement à l'origine probable de la terre, a contribué souvent à déplacer et même à compliquer l'état de la question. D'un autre côté, les efforts que l'on a tentés pour rendre compte de tous les phénomènes, en les supposant produits uniquement par les affinités chimiques, n'ont pas toujours été heureux. Lorsque l'on trouve, par exemple, dans la terre des substances qui ont éprouvé dans toute leur masse des modifications, soit par l'introduction d'élémens étrangers, soit par des changemens dans l'arrangement de leurs parties constituantes, on sent qu'il y a là autre chose que des affinités chimiques, et qu'il est nécessaire d'admettre des forces qui transportent les élémens

à travers les corps eux-mêmes. Les courans électriques réunissent bien au premier aperçu la plupart des conditions voulues pour représenter ces forces ; mais ce n'est que par un examen attentif et une étude approfondie des phénomènes que l'on peut décider si l'électricité y joue un rôle quelconque. Quelque difficile et long que soit ce travail, qui se rattache à celui sur le transport des élémens de diverses natures, dans les organes des animaux et des végétaux, j'ai hasardé de m'y livrer de nouveau, dans l'espoir que mes recherches contribueront peut-être à fournir quelques données utiles à la solution d'une des plus grandes questions de la philosophie naturelle.

Il est généralement admis maintenant par toutes les découvertes récentes que la terre a eu une origine ignée, c'est-à-dire qu'elle a été primitivement en incandescence; plusieurs théories ont été imaginées pour expliquer cette origine, mais je me bornerai à rappeler succinctement celle de notre célèbre Laplace, qui a cherché à accorder autant que possible les observations avec les résultats de l'analyse mathématique, garantie que l'on doit toujours avoir avant d'admettre une théorie. Je la mentionne d'autant plus volontiers qu'elle est en harmonie avec les idées que je me suis faites de plusieurs grands phénomènes qui s'y rapportent. La considération des mouvemens planétaires conduit à penser qu'en vertu d'une chaleur excessive, l'atmosphère du soleil s'est primitivement étendue au-delà des orbes de toutes les planètes, et qu'elle s'est resserrée successivement jusqu'à ses limites actuelles. Les planètes ont été formées à ces limites successives par la condensation des zones de vapeur

qu'elle a dû abandonner en se refroidissant dans le sens de l'équateur. L'abaissement de température, en permettant ensuite aux molécules des substances terrestres, mêlées dans les vapeurs, de s'unir ensemble, a déterminé une immense variété de combinaisons. Les couches de la terre ont dû avoir des densités croissantes de la surface au centre, et ont dû se disposer régulièrement autour du centre de gravité, de manière à prendre une forme à peu près elliptique.

L'abaissement de température aura successivement amené de prodigieux changemens dans l'intérieur de la terre, dans toutes ses productions, dans la constitution et la pression de l'atmosphère, dans l'Océan et les corps qu'il a tenus en dissolution. Si l'on ajoute encore à ces changemens ceux dus à la présence de l'eau devenue liquide lors du refroidissement, ou qui s'est introduite par infiltration avec l'air, dans certaines formations, on concevra facilement combien il s'est opéré et il s'opère encore de nos jours de mutations dans l'arrangement des élémens de quelques-unes des substances qui constituent la partie superficielle de la terre. Remonter à l'origine de tous ces phénomènes, tâcher d'en découvrir les causes et les lois physiques, tel est le but des recherches que j'ai entreprises, et qui sont la suite de celles que j'ai déjà eu l'honneur de faire connaître à l'Académie sur le même sujet.

Pour répondre à ces diverses questions, il est indispensable de présenter préalablement des considérations générales sur certaines propriétés de la matière qui n'ont pas encore été suffisamment développées. Tous les corps, quand ils sont soumis à l'action de la chaleur ou de

Nous savons depuis long-temps que lorsqu'é
la température d'un corps qui donne ordinair
l'électricité positive, dans son frottement avec
ce corps perd de plus en plus cette faculté, et
prendre l'électricité négative. C'est ainsi que
d'Islande, qui est éminemment positif avec pres
les corps, devient négatif, quand on élève suffis
sa température. Par la même raison, un corps
ordinairement négatif, acquiert de plus en pl
faculté quand on le chauffe. J'ai pensé qu'il ét
bable que l'on devait retrouver quelque chose d'a
dans les métaux, considérés les uns comme
positifs, les autres comme électro-négatifs. D'
côté, la chaleur dilatant les corps, c'est-à-dire
de plus en plus leurs molécules, ne produirait-
des effets électriques analogues à ceux que l'on
ordinairement dans le clivage des substances cris
au moyen duquel on détruit l'attraction molécul

Ce rapprochement paraît tout naturel, et nous
plus loin jusqu'à quel point il est fondé. En att
je présenterai quelques observations sur les phé
électriques de pression, qui ont de grands rapp
les précédens. Un grand nombre de faits montr
lorsqu'il y a adhérence entre deux corps, par sui
attraction réciproque entre les surfaces, et q
d'eux n'est pas bon conducteur de l'électricité, i
nent chacun un excès d'électricité contraire au
de leur séparation; dans les expériences électri
pression, on obtient toujours un développemen
tricité d'autant plus considérable qu'il y a eu ur
rence plus forte entre les deux corps pressés. L

télectriques de pression et ceux de clivage ont grands rapports entre eux ; car lorsqu'on sépare nent des lames de mica ou de chaux sulfatée, d'elles emporte un excès d'électricité contraire; rapproche de nouveau, en les remettant dans position où elles se trouvaient avant leur sépa- ıt exerçant une légère pression, au point de les ιérer, on obtient les mêmes phénomènes qu'à de leur première séparation, c'est-à-dire que ame prend la même espèce d'électricité. Cette ; ne dure que quelques instans, peut-être jus- ue les molécules aient repris leur état d'équi- inaire; on la leur rend en élevant leur tempé- ,n général l'effet est d'autant plus marqué qu'on davantage la température du cristal avant le

›rience suivante nous montrera l'influence du ement des molécules pour augmenter le déga- le l'électricité, quand on vient à séparer les nprimés.

d'un appareil propre à comprimer deux corps antité donnée, et d'une balance électrique de ›, dont le fil de torsion en platine est suffisam- pour comparer de très-petites forces électriques, ché à déterminer ce qui se passe, lorsqu'on ıx corps sous l'action d'une pression quelconque, les sépare brusquement. Voici les principaux : l'excès d'électricité acquis par chaque corps ›rtionnel à la pression, toutes les fois que celle-ci suffisante pour désorganiser les corps ; mais si corps sont sous l'action d'une certaien pression,

et qu'on vienne à diminuer celle-ci de moitié, sans que le contact change, l'effet de la pression perdue subsiste pendant un temps dont la durée dépend du degré de conductibilité, de sorte que si l'on retire immédiatement ces corps de la compression, chacun d'eux emporte un excès d'électricité contraire, plus grand que celui dû à la pression restante. Maintenant, au lieu de séparer les corps, lorsque la pression a été diminuée, on rend celle qui a été enlevée, et l'on répète plusieurs fois ce mode d'action. Une lame de spath d'Islande et un disque très-mince de liége donnent les résultats suivans : les deux corps sont d'abord sous la pression de 4 kilogrammes, on la réduit à moitié sans changer le contact, et une minute après on les sépare. La tension de l'électricité de chaque disque est représentée par 170. Si la séparation eût eu lieu pendant la pression de 4 kilogrammes, la tension aurait été de 250, et pendant la pression de 2 kilogrammes, de 125, qui est la moitié. On voit que, dans le premier cas, l'effet produit par la pression qui a été perdue subsiste encore en partie, car on aurait dû avoir 125 pour la pression 2, tandis que l'expérience a donné 170.

Au lieu de séparer les corps, quand on a réduit la pression de quatre à deux, on leur rend la pression de 2 kilogrammes, qui a été enlevée, et l'on répète plusieurs fois ce jeu alternatif de pressions simples et de pressions doubles. On trouve, en définitive, que le disque de liége ne possède jamais plus que l'intensité 250, relative à la pression la plus forte. Des résultats précédens nous pouvons tirer les conséquences suivantes : 1° que l'électricité développée est proportionnelle à cette pression;

2° que lorsque les molécules ont été comprimées, l'effet de la pression perdue subsiste encore quelque temps, bien que le contact n'ait pas cessé de subsister. Avec des substances conductrices, il n'en est plus de même, attendu que les deux électricités dégagées se recombinent instantanément, aussitôt que la pression a cessé.

Je ferai encore observer que l'électricité naturelle des métaux étant décomposée avec une grande facilité par le frottement ou l'influence d'un corps électrisé, et que les métaux eux-mêmes, pendant cette décomposition, n'éprouvant aucun changement appréciable dans leur constitution, il est permis de croire qu'une partie du fluide s'y trouve en quelque sorte en réserve pour les cas où l'équilibre des molécules est troublé. Cette conjecture est fondée d'une part sur ce que la nature ne fait rien en vain, et de l'autre sur les nombreux rapports qui existent entre le fluide électrique, la chaleur et les forces d'où dépendent les affinités.

Examinons maintenant comment la chaleur agit sur le fluide électrique. Les premiers physiciens qui s'occupèrent de recherches sur l'électricité pensaient que la chaleur exaltait la force répulsive de chacun des deux fluides; pour le prouver, ils firent l'expérience suivante : Après avoir fermé hermétiquement à la lampe un tube de verre électrisé intérieurement, ils trouvèrent que ce tube donnait des signes d'électricité très-marqués en élevant sa température; ils en conclurent que la chaleur exerçait une influence sur elle; mais le verre devenant en même temps meilleur conducteur, laissait passer une portion du fluide accumulé dans l'intérieur du tube, de sorte qu'on ne pouvait en conclure que son pouvoir était

exalté. Pour reconnaître s'il y a réellement une action, il faut opérer de la manière suivante : On prend une bouteille de Leyde *AB* (fig. 1[re]) à la surface de laquelle on fixe une tige conductrice *RS*. Cette bouteille est fermée par un bouchon *gg* traversé par une tige *bb*, fixée elle-même par sa partie supérieure à une cloche en verre *abc*, et portant à l'extrémité opposée une masse de métal *P*. La bouteille ayant été électrisée intérieurement, on la place dans un autre vase rempli de glace, de manière que la tige *RS* soit en dehors ; puis après avoir retiré le bouchon, on fait chauffer fortement la masse *P*, que l'on replace dans la bouteille. La cloche *abc*, qui s'applique aussi bien que possible sur la bouteille, empêche que celle-ci ne se décharge ; la masse *P* échauffe peu à peu l'intérieur de la bouteille, sans changer sensiblement la température des parois extérieures, qui sont environnées de glace. Si on présente alors à un électroscope le bouton *S*, on n'y aperçoit aucun signe d'électricité libre, par conséquent la chaleur n'a pas exalté l'action du fluide électrique de l'intérieur de la bouteille ; car si elle l'eût fait, l'électricité de la surface extérieure aurait été décomposée, et la tige *RS* aurait communiqué à l'électroscope l'électricité repoussée.

L'action de la chaleur sur le fluide neutre est loin d'être nulle comme celle sur le fluide libre. Essayons si, comme je l'ai avancé, la chaleur ne produirait pas sur le premier un effet analogue à celui du clivage, c'est-à-dire si elle ne tendrait pas à modifier l'attraction réciproque des deux électricités, et par suite à produire une recomposition d'une partie des deux fluides, rendue libre. L'expérience vient à l'appui de

cette conjecture. Dans un précédent Mémoire, j'ai cherché à démontrer la réalité du principe suivant : Quand un fil métallique ou une suite a, a', a'', etc., de molécules métalliques liées entre elles par la force d'agrégation est en contact par l'une de ses extrémités a, avec une source de chaleur b, telle qu'un tube de verre porté au rouge ou autre corps, à l'instant où la chaleur commence à se propager, cette extrémité prend l'électricité positive, tandis que l'électricité contraire est chassée vers les molécules contiguës; mais a' recevant la chaleur de a, a'' de a', etc., la seconde molécule, qui s'échauffe aux dépens de la première, prend à celle-ci l'électricité positive et lui donne de l'électricité négative, ainsi de suite pour les autres molécules. Il en résulte une suite de décompositions et de recompositions du fluide neutre, tant que dure l'élévation de température (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 355). La propagation de la chaleur s'effectue d'une manière à peu près analogue; car il est assez généralement admis que, lorsqu'une barre de métal plonge par un de ses bouts dans un milieu plus chaud que l'air environnant, chaque point infiniment petit de la barre reçoit de la chaleur par le contact du point qui précède et en communique à celui qui le suit; qu'un même point est influencé non-seulement par ceux qui le touchent, mais encore par ceux qui l'avoisinent à une petite distance en avant et en arrière, de manière qu'il se produit dans l'intérieur de la barre un véritable rayonnement de molécule à molécule, qui a quelque analogie avec les actions électriques de molécule à molécule que j'ai indiquées.

Dans les expériences qui vont suivre, il faudra tenir

compte de l'électricité qui se dégagera dans les actions chimiques qu'éprouveront les corps sur lesquels on opérera ; car le principe que j'ai découvert, il y a quelques années, qu'il n'y avait pas de réaction chimique sans dégagement d'électricité, ne présente aucune exception. A la vérité, il est difficile souvent de décider si les affinités des corps ont été mises en jeu, car on ignore précisément l'instant où elles commencent; ne pourrait-on pas considérer le simple contact des surfaces comme leur point de départ ? Les affinités augmentant ensuite à mesure que l'on diminuerait la force d'agrégation, par l'effet de la chaleur, se termineraient par la combinaison: ce serait le moyen d'embrasser tous les phénomènes électriques qui se produisent pendant l'action des affinités, depuis l'instant où elles commencent jusqu'à celui où elles finissent.

Des observations récentes m'ont mis à même de donner plus d'extension au principe relatif aux effets électriques qui se manifestent quand on élève la température d'une lame métallique par un de ses bouts. On place sur le plateau supérieur d'un excellent électroscope à feuilles d'or de Bonhenberger (en évitant le contact des métaux) un fil de platine, dont le bout qui est en dehors est roulé en spirale. On porte au rouge la température de celle-ci avec une lampe à alcool que l'on retire aussitôt, puis l'on touche la spirale avec une bande de papier humide; après avoir mis le plateau inférieur en communication avec le réservoir commun, on trouve que la petite bande de papier s'est emparée de l'électricité positive, et que l'électricité négative est restée libre sur la surface du métal. En répétant l'expé-

rience d'une manière inverse, c'est-à-dire en tenant entre les doigts le fil de platine par le bout opposé à la spirale, et faisant communiquer celle-ci quand elle est rouge avec une bande de papier humide, on trouve que cette bande s'empare de l'électricité positive. Ce résultat, qui est le même pour l'or et l'argent, ne dépend pas de l'électricité qui se dégage pendant la combustion de l'alcool, puisque l'expérience ne commence que quand la lampe a été retirée. Il ne peut être attribué non plus à la présence de l'eau dans la bande de papier, ni à l'altération de celle-ci par l'effet de la chaleur, deux causes qui peuvent donner de l'électricité, puisqu'il est encore le même quand on se sert, pour enlever l'électricité positive du métal, d'un tube de verre dont on a élevé la température au même degré que le métal. Voici comment se fait cette dernière expérience : On prend un tube de verre d'un petit diamètre et d'une longueur de 12 à 15 millim.; à l'un de ses bouts on fixe un fil de platine d'un demi-millimètre de diamètre que l'on soude à la lampe. On fixe à l'autre bout un fil de même métal d'un très-petit diamètre, puis l'on met en communication le plus gros fil de platine avec l'un des plateaux du condensateur, en évitant le contact des métaux, et l'on tient le bout libre de l'autre fil entre les doigts; on porte au rouge l'extrémité du petit tube à laquelle est fixé ce dernier fil; sa température étant plus élevée que celle de l'autre qui est plus gros et plus éloigné du foyer de chaleur, et le tube devenant en même temps conducteur de l'électricité, il en résulte une rupture dans l'équilibre des deux électricités de chaque fil. D'après la disposition de l'appareil, on aura une différence d'effet qui sera à

l'avantage du petit fil, dont le bout en contact avec le tube possède la température la plus élevée. On n'a même pas besoin de porter la température jusqu'au rouge pour obtenir ce résultat. Ce procédé donne les effets électriques de tension que l'on obtient dans un fil de platine dont les deux bouts n'ont pas la même température, indépendamment de toute cause étrangère capable de les modifier.

M. Dessaignes, il y a une vingtaine d'années, avait déjà observé qu'en élevant la température d'un des bouts d'une lame d'argent, tandis que celle de l'autre restait à la température de l'air ambiant, on obtenait des contractions dans la grenouille : en mettant en communication le nerf avec l'un des bouts et le muscle avec l'autre, il ne put obtenir aucun effet de tension. Les appareils n'avaient pas alors le degré de sensibilité qu'on leur a donné depuis.

Les métaux qui ont été soumis à l'expérience sont ceux qui ne sont pas oxidables ; par conséquent les effets ne peuvent être attribués à des altérations passagères éprouvées par les surfaces. Le fer, le cuivre donnent des résultats semblables ; seulement il faut élever davantage leur température pour les obtenir constans ; mais comme dans ce cas il y a réellement oxidation, les effets électriques doivent être dus et à la différence de température et à l'oxidation ; c'est donc un phénomène composé. Doit-on, dans cette circonstance, attribuer l'effet produit uniquement à l'action de l'air sur le fer ou le cuivre ? Je ne le pense pas. Voici mes raisons : d'abord, quand on a une série de corps qui présentent dans les mêmes circonstances des phénomènes absolument semblables,

on est porté à leur attribuer une origine commune, bien que quelques-uns de ces corps éprouvent des modifications qui pourraient donner lieu à ces phénomènes. D'un autre côté, le fer ou le cuivre s'oxidant fortement à une température élevée, prennent l'électricité négative, tandis que la couche environnante d'air possède l'électricité positive ; mais comme ces métaux sont en contact avec le verre, qui est devenu conducteur par l'élévation de température, celui-ci devrait prendre l'électricité négative de chaque métal : or, comme il prend l'électricité positive, on n'aperçoit pas de motif, autre que celui signalé plus haut, pour que les choses se passent ainsi. Nous sommes donc conduits à reconnaître que la chaleur exerce sur le fluide électrique naturel des métaux une action semblable qui varie probablement d'intensité d'un métal à l'autre, suivant la nature de chacun d'eux.

Quant au bismuth, à l'étain et à l'antimoine, les effets sont à peine sensibles. Il semble donc qu'il existe une ligne de démarcation assez bien marquée entre les métaux non oxidables et la plupart de ceux qui le sont, relativement à leurs propriétés thermo-électriques. Il peut se faire que cela tienne à ce que la chaleur exalte plus le pouvoir électrique des métaux électro-négatifs que celui des métaux électro-positifs. Nous verrons plus loin jusqu'à quel point cette supposition peut être admise.

Peut-être est-ce là aussi une des causes qui contribuent à rendre plus facilement décomposables par la chaleur les oxides des métaux électro-négatifs que ceux des oxides électro-positifs ; car l'oxigène et les métaux électro-négatifs acquérant davantage par l'élévation de

température la faculté négative, se trouvent soumis à une force répulsive plus considérable.

On pourrait croire que dans le fil de platine, dont les deux bouts n'ont pas la même température, les deux électricités sont séparées comme dans un couple voltaïque; mais il n'en est pas ainsi, car si l'on touche un des disques de ce couple avec le doigt, l'autre acquiert une tension à peu près double, tandis que si l'on touche l'extrémité froide du fil de platine, l'autre ne prend aucune électricité, comme il est facile de le vérifier, en essayant de charger le condensateur avec la spirale incandescente par plusieurs contacts successifs, après avoir touché préalablement le bout froid. Cette différence d'effet dans le couple voltaïque et dans le fil de platine est facile à expliquer : en admettant l'action électromotrice de Volta, les deux électricités sont en équilibre sur la surface de contact, tandis que dans un fil dont les deux bouts n'ont pas la même température, il n'y a aucune surface de séparation entre la partie chaude et la partie froide, puisque la chaleur va en se propageant, suivant une certaine loi continue jusqu'à l'extrémité opposée. Ainsi, dans ce dernier cas, on ne pourrait pas concevoir comment les deux électricités seraient séparées. J'ai avancé précédemment qu'il paraît que la chaleur exalte différemment le pouvoir électrique des métaux, suivant leur degré d'oxidabilité, propriété qui aurait de l'analogie avec celle que l'on observe dans les phénomènes électriques de frottement des corps dont on élève la température; mais comment s'opère cette exaltation du fluide naturel? Voici la théorie qui explique le mieux jusqu'à présent les faits qui ont été observés.

Tous les corps renferment entre leurs molécules du fluide neutre, c'est un fait incontestable ; mais nous ignorons de quelle manière est placée chacune des deux électricités qui le composent par rapport aux molécules ; c'est là où est la difficulté que M. Ampère a essayé de résoudre en imaginant des atmosphères électriques autour d'elles. Je suis porté à croire, d'après mes expériences, qu'il s'établit par l'effet de l'élévation de température autour de deux molécules contiguës, une accumulation d'électricités contraires, dont la quantité est proportionnelle à cette température, et dont la recomposition s'effectue sans qu'il y ait séparation apparente des deux électricités : c'est donc un effet électrique de mouvement. Vient-on à séparer les molécules, chacune d'elles prend l'excès d'électricité relatif à la portion d'électricité qui l'entoure. Cette théorie est basée sur les effets électriques de clivage dont l'intensité augmente avec l'élévation de température, et sur les phénomènes thermo-électriques de tension rapportés plus haut.

Dans les propriétés calorifiques de la pile on retrouve quelque chose d'analogue : on sait que, lorsqu'on fait passer dans un fil de métal un courant suffisamment énergique pour qu'il ne puisse circuler librement, ce fil s'échauffe, et la température peut être portée jusqu'à l'incandescence. Le courant s'établit dans le circuit par une suite de décompositions et de recompositions de fluide électrique, lesquelles déterminent, dans chaque particule du fil, une forte polarité électrique, telle que les deux particules en regard possèdent chacune une électricité contraire. Il paraît que c'est lorsque ces électricités successives ne peuvent se recom-

biner instantanément, que la chaleur se manifeste dans le fil. Dans le premier cas que j'ai considéré, celui des effets thermo-électriques, la chaleur paraît augmenter la polarité électrique; dans le second, c'est la polarité qui produit de la chaleur.

Je dois rappeler ici un fait dont l'explication est facile d'après ce qui précède : en cherchant à découvrir l'électricité qui se dégage dans la combustion du gaz hydrogène ou de l'alcool, au moyen de fils de platine plongeant dans des flammes, j'obtins des effets que j'annonçai avec réserve, dans la crainte qu'ils ne fussent dus non-seulement à l'électricité qui se dégage pendant la combustion du gaz, mais encore à quelque propriété qu'acquièrent les métaux à une certaine température. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVI, p. 329.) Sans entrer dans de nouveaux détails à cet égard, je rapporterai seulement le fait général. Un fil de platine communique, par l'un de ses bouts et par l'intermédiaire d'une bande de papier humide, à l'un des plateaux d'un condensateur; l'autre bout est placé dans une des enveloppes d'une flamme produite par la combustion de l'alcool, renfermé dans un vase de cuivre que l'on tient à la main. On peut même placer le bout du fil extérieurement à la flamme, pourvu qu'il y atteigne la température rouge; il prend aussitôt un excès considérable d'électricité négative, que l'on ne doit pas attribuer entièrement à celle dont s'empare l'alcool pendant la combustion. Pour le prouver, reprenons l'avant-dernière expérience : aussitôt que le bout du fil de platine a atteint la température rouge, retirons la lampe et touchons ce bout avec une bande de papier humide, ou bien

avec un bout de tube de verre chaud, l'effet est le même que lorsque le fil touchait à la flamme, ou s'en trouvait à peu de distance. Il est bien probable que le dégagement de l'électricité est dû, dans ce dernier cas, en partie à la différence de température entre les deux bouts, et que la flamme a soutiré l'électricité positive du fil, comme l'ont fait la bande de papier et le tube de verre; ce qui confirme cette opinion, c'est que l'effet est le même, soit que l'on fasse rougir le fil dans la flamme intérieure ou dans la flamme extérieure, qui ne possèdent ni l'une ni l'autre la même espèce d'électricité. Je n'en persiste pas moins à admettre que pendant la combustion de l'alcool et de l'hydrogène l'enveloppe extérieure est chargée d'électricité positive.

Je dois donner pareillement ici l'explication d'un fait découvert par M. Erman, et dont la cause, suivant moi, n'est pas celle que lui a attribuée ce savant physicien. On place sur un électroscope une lampe aphlogistique de Davy, dont le fil de platine est tenu en incandescence, tant qu'il se dégage de la vapeur d'alcool de la lampe. On présente au-dessus de la spirale le pôle négatif d'une pile sèche, les deux feuilles d'or divergent aussitôt; on présente ensuite de la même manière le pôle positif, et il n'y a aucune divergence : ainsi le fil de platine incandescent n'a donné passage qu'à l'électricité négative; le contraire a eu lieu, quand l'électricité a passé d'un fil incandescent dans un autre qui ne l'est pas. M. Erman en a conclu une réciprocité d'action isolante et conductrice du fil incandescent pour chaque fluide. Je suis bien éloigné d'en tirer cette conséquence, comme on va voir. D'abord, quand on

présente successivement à un fil de platine, dont la température a été portée préalablement au rouge par tout autre procédé, les deux pôles d'une pile sèche, ce fil conduit également bien chacune des deux électricités. En outre, d'après les connaissances que nous avons acquises sur les effets électriques qui se produisent dans la combustion des gaz et dans l'élévation de température, la partie de l'air qui environne le fil incandescent de la lampe aphlogistique doit se trouver dans un état positif, et le fil qui se trouve au milieu de la vapeur alcoolique, dans un état négatif. De plus, d'après ce que j'ai exposé précédemment, la partie du fil qui est en incandescence doit céder facilement l'électricité positive aux corps adjacens. Cela posé, quand on présente à ce fil le pôle négatif d'une pile sèche, il y a deux motifs pour que l'électricité négative neutralise, et l'électricité positive de l'air environnant, et celle du fil incandescent qui tend à s'échapper. L'électricité négative du fil, devenant alors libre, manifeste son action sur l'électroscope. En répétant l'expérience d'une manière inverse, c'est-à-dire, en faisant sortir successivement chacune des deux électricités par le fil incandescent, comme celui-ci tend à être négatif, il neutralise l'électricité positive qui arrive et rend libre celle de l'air ambiant et du bout incandescent. Il n'est donc pas nécessaire, pour expliquer le phénomène, d'avoir recours à une réciprocité d'action isolante et conductrice dans le fil incandescent; car le fait s'explique aisément par les propriétés que j'ai exposées précédemment.

La spirale incandescente de la lampe aphlogistique va nous servir à faire deux expériences qui montreront de

nouveau l'influence de la chaleur sur l'électricité naturelle des métaux. Soit *AB* (fig. 2) une lampe en cuivre remplie d'alcool, *cc* une tubulure, *dd* un bouchon dans lequel passe un tube *EF* en verre recouvert d'un vernis à la gomme laque. Une mèche de coton traverse ce tube, et débouche, d'une part, dans l'alcool, et, de l'autre, par le bout *E*, auquel est adaptée une spirale en platine *g*, qui reste incandescente dans toutes ses parties, aussitôt que l'on élève suffisamment sa température. Au moyen de cette disposition, la spirale ne peut communiquer avec l'intérieur de la lampe que par l'intermédiaire de la vapeur alcoolique et de la mèche. Posons cet appareil sur le plateau supérieur d'un excellent électroscope, dont le plateau inférieur est en communication avec le réservoir commun, et touchons la spirale avec un fil de platine ordinaire ; il est bien évident qu'on donne alors écoulement à l'électricité négative que prend la spirale pendant la combustion de l'alcool, et à celle que fournit le bout qui est à la température ordinaire. Dans ce cas, on trouve, comme on devait s'y attendre, que la spirale a pris l'électricité positive. En la touchant avec une bande de papier humide, le résultat est contraire ; la spirale prend l'électricité négative, parce que le métal incandescent, comme je l'ai déjà dit, transmet l'électricité positive au papier humide, laquelle est sans doute plus forte que l'électricité négative acquise par la spirale pendant la combustion. On n'a pas jusqu'à présent d'autre moyen de constater l'effet de la chaleur sur le fluide neutre d'un métal dont la température est partout la même. En résumant tout ce que j'ai dit, on voit, d'un côté, par les

phénomènes électriques de clivage, et ceux de pression, que deux molécules réunies par la force d'agrégation se trouvent dans deux états électriques contraires, dont l'intensité augmente avec la température; et de l'autre, par les résultats obtenus en élevant la température des métaux, qu'une semblable distribution paraît également avoir lieu entre leurs parties constituantes.

Chapitre II. *Des effets électriques produits dans le contact des corps conducteurs.*

Après avoir développé, autant qu'il a été possible, l'action de la chaleur sur le fluide électrique naturel des corps conducteurs, abstraction faite de tous effets électro-chimiques, je vais tâcher d'indiquer ce qui se passe dans le contact mutuel des mêmes corps, soit qu'ils possèdent la même température, soit qu'ils aient des températures différentes. Volta, voulant combattre la doctrine de Galvani sur les contractions musculaires, conçut l'idée qu'elles étaient dues à l'électricité qui se développe dans le contact de deux substances hétérogènes. Ainsi, suivant cet illustre physicien, deux substances se constituent toujours dans deux états électriques contraires par leur contact mutuel, abstraction faite de toute altération chimique que peuvent éprouver les surfaces. Les savans s'empressèrent d'adopter ce principe qui servit de base à toutes les recherches électro-chimiques entreprises depuis 30 ans. Aussitôt après que j'eus observé et analysé les phénomènes électriques qui se produisent dans toutes les actions chimiques, et dans diverses circonstances où l'état moléculaire des corps éprouve des changemens, M. Aug. de La Rive avança

que l'action de contact admise par Volta dans le cuivre et le zinc, par exemple, n'était que le résultat de la différence des actions chimiques de l'air et de l'eau qu'il renferme sur chacun des deux métaux; d'où résultait un dégagement d'électricité tel que le zinc devenait positif et le cuivre négatif. Cet habile physicien généralisa ainsi le principe que j'avais trouvé, que lorsqu'un acide réagit sur une base, l'acide prend l'électricité positive et la base l'électricité négative. Cette opinion fut appuyée d'expériences qui parurent si concluantes qu'elle trouva beaucoup de partisans et que l'on regarda assez généralement comme renversée la théorie de Volta. Quelques physiciens cependant continuèrent de soutenir la théorie du contact. Dans cet état de choses, voulant m'éclairer moi-même sur la vérité, j'ai cru devoir faire diverses séries d'expériences que je vais rapporter, en mettant de côté toute idée systématique.

Il est bien certain que lorsqu'on touche une lame de métal oxidable avec un corps humide ou un doigt mouillé, la réaction du liquide sur le métal produit des effets électriques tels que le métal prend l'électricité négative et le corps ou le doigt l'électricité positive. Voilà une cause de dégagement du fluide électrique que Volta n'avait pas soupçonnée et qui certainement doit avoir une grande influence sur les phénomènes de contact. Cette observation suffit pour montrer que lorsqu'on opère avec un condensateur dont les plateaux sont en cuivre, on peut obtenir des effets qui compliquent ceux que l'on a en vue, puisque le contact du doigt, qui est toujours plus ou moins humide, avec le cuivre, donne lieu à un dégagement d'électricité.

Parmi toutes les expériences que nous devons à la sagacité de M. de La Rive, voici une de celles qui lui ont servi à combattre la théorie de Volta : Un couple voltaïque formé de deux lames, cuivre et zinc, à l'une desquelles est fixée une tige en bois que l'on tient à la main au moment de l'expérience, est maintenu pendant un certain temps avec la tige dans un milieu desséché par le chlorure de calcium. On ne peut alors parvenir à charger le condensateur ; mais aussitôt que l'air est devenu humide par l'introduction de la vapeur d'eau, la charge s'effectue, le zinc fournit au condensateur l'électricité positive et le cuivre l'électricité négative. M. Aug. de La Rive en a conclu que le zinc ayant été plus attaqué que le cuivre par l'eau, a repoussé dans ce dernier métal l'électricité négative qu'il avait prise pendant son oxidation, et a gardé à sa surface l'électricité positive. D'après cela, suivant cet habile physicien, il n'existe pas d'action électro-motrice là où il n'y a pas d'action chimique. Je suis bien éloigné de combattre les observations intéressantes de M. de La Rive sur l'influence des agens extérieurs dans la production de l'électricité de contact. Mais je prendrai la liberté de lui faire quelques observations sur la conséquence qu'il a tirée du résultat négatif, quand il a opéré dans un air très-sec. Dans un couple voltaïque, cuivre et zinc par exemple, dont l'un des métaux est en communication avec un des plateaux du condensateur, on ne peut obtenir une charge électrique qu'autant que l'autre métal est en communication directe avec le réservoir commun, c'est-à-dire qu'il communique à la terre par l'intermédiaire de corps conducteurs. Or, lorsqu'on opère dans un milieu privé d'eau,

ne doit-on pas craindre que la tige de bois, qui a perdu aussi son humidité, ne puisse donner écoulement dans la terre à l'électricité du métal qui ne touche pas directement le condensateur ?

On est dans l'usage ordinairement de se servir, pour observer les effets électriques de contact, de lames métalliques plus ou moins attaquables par l'eau et divers agens ; on est par conséquent toujours dans le doute sur la cause qui produit le phénomène. Pour éviter cette difficulté, j'ai opéré sur des substances minérales conductrices de l'électricité qui, exposées depuis des siècles aux intempéries des saisons, n'ont éprouvé aucune altération à leur surface. M. Marianini, dans un Mémoire récent rempli de détails curieux et intéressans, a cherché à soutenir la théorie du contact, et s'est proposé de déterminer les actions électro-motrices de quelques-unes de ces substances ; mais comme il s'est servi pour cela du multiplicateur, et d'un liquide acidulé dans lequel elles plongeaient, les résultats qu'il a obtenus peuvent être attribués à une autre cause, à la réaction chimique des liquides sur ces substances ; ainsi la difficulté subsiste toujours.

Avant de rapporter les expériences que j'ai faites, il est indispensable de donner quelques développemens sur les procédés dont j'ai fait usage.

Davy et d'autres physiciens ont prétendu que l'électroscope condensateur de Bonhenberger pouvait quelquefois induire en erreur en raison d'indications dues à des causes inappréciables. Je me suis servi longtemps de cet appareil, j'en ai étudié la marche, et je suis resté convaincu que si l'on emploie des précautions con-

venables pour éviter les causes d'erreurs qui ont long-temps embarrassé, il peut indiquer avec un grand avantage les plus faibles dégagemens d'électricité. Les effets électriques qui se produisent pendant le contact des doigts plus ou moins humides sur les plateaux de métal dont les surfaces sont souvent recouvertes de corps étrangers, en venant se joindre à l'effet général que l'on cherche, sont les seuls inconvéniens que l'on peut reprocher à cet appareil. Pour les éviter, j'ai pensé qu'il n'y avait qu'un seul moyen, c'était d'employer des plateaux condensateurs formés de platine ou d'or qui n'étant pas attaqués par les liquides adhérant ordinairement aux doigts, devaient donner des indications certaines et dépendantes uniquement de la réaction des corps soumis à l'expérience. En conséquence, j'ai pris deux plateaux dressés au tour avec le plus grand soin, et je les ai fait dorer de manière à les recouvrir le plus possible d'or. Cette opération a été faite à une température suffisante pour que les plateaux ne cessassent pas de coïncider. Les viroles, la pince et toutes les parties en métal de l'instrument ont été dorées de la même manière; de sorte que, relativement au but que l'on se proposait, on pouvait les considérer comme d'or. D'après cette précaution, aucune cause étrangère ne pouvait réagir chimiquement sur le métal des plateaux. De plus, de petites coupes d'or très-pur posées sur l'un de ces plateaux contenaient les liquides sur lesquels on voulait faire réagir les métaux ou autres corps, qui tous étaient lavés préalablement avec de l'eau distillée, ainsi que les doigts qui les touchaient. J'ai préparé en outre un plateau en zinc recouvert partout de plusieurs couches de vernis à la gomme laque,

excepté dans deux endroits où je fixai dans l'un une tige de platine, et où je plaçai sur l'autre un disque de verre, le tout tellement disposé que le zinc ne se trouvait nulle part en contact immédiat avec l'air. L'appareil a été ensuite placé dans une cage de verre desséchée aussi bien que possible avec de la chaux vive. Ces dispositions faites, je me suis convaincu nombre de fois que les résultats obtenus avec cet appareil dans les mêmes circonstances ont toujours été constans. Cela se conçoit, puisque l'action des liquides adhérant au doigt ne réagissait pas chimiquement sur l'or comme dans le cas où l'on opérait avec des plateaux de cuivre.

Le plateau inférieur étant d'or, le plateau supérieur de zinc préparé comme il vient d'être dit, on touche d'une part le premier avec un doigt, de l'autre la tige de platine fixée au second avec un autre doigt; on trouve alors que l'appareil s'est chargé d'électricité négative, que le platine dans son contact avec le zinc a pris l'électricité négative indépendamment de l'action et de l'air sur ce dernier; mais si on touche la partie découverte du zinc, au lieu de la tige de platine, l'appareil se charge d'électricité positive, comme on devait s'y attendre en raison de la réaction du zinc sur le liquide adhérant au doigt. Je répète encore ici que la tige de platine dans la première expérience ainsi que le doigt avaient été lavés préalablement avec de l'eau distillée, afin d'éviter la réaction chimique qui aurait pu provenir du contact du doigt avec un liquide quelconque se trouvant sur le platine. Le résultat obtenu, quand on a touché la tige de platine, doit-il être attribué uniquement au contact du platine ou du zinc, ou à la réaction de l'eau et de l'air sur le zinc, réaction

qui s'opèrerait à travers la couche épaisse de vernis à la gomme laque qui a été fixée sur le zinc ? J'avoue que je ne vois pas comment cette réaction pourrait s'opérer, surtout quand l'appareil se trouve dans un milieu qui renferme une très-petite quantité d'eau. Cette expérience me paraît démontrer que réellement dans le contact du platine ou du zinc il y a dégagement d'électricité, indépendamment de l'action de l'air et de l'eau qu'il renferme sur ce dernier métal. Opérons maintenant avec les deux plateaux dorés, assurons-nous bien d'abord qu'en les touchant avec les doigts lavés dans de l'eau distillée, il n'y a aucun effet de produit.

Voici les corps qui ont été soumis successivement à l'expérience : le platine, l'or, les peroxides de manganèse cristallisés, botryoïdes et amorphes, le fer oxidé magnétique, le fer oligiste en lames brillantes, l'yénite, le mercure argental, le persulfure de fer, le cuivre gris, le cuivre sulfuré, le protoxide de cuivre cristallisé, le carbure de fer, le cobalt gris, le deutoxide de fer, substances qui n'ont éprouvé aucune altération sensible dans la nature depuis des siècles. On trouve d'abord que le platine et l'or ne donnent lieu à aucun dégagement d'électricité par leur contact mutuel, quelle que soit la sensibilité de l'électroscope employé. Ainsi, si Volta en a trouvé en opérant avec des plateaux de cuivre, il doit être attribué à l'action chimique du liquide dont le doigt était recouvert sur le cuivre.

Le platine et l'or sont positifs par rapport au peroxide de manganèse et au carbure de fer, ces deux substances ayant été lavées préalablement avec de l'eau distillée. Le platine et l'or sont sans action sur le protoxide de cuivre,

le persulfure de fer, le deutoxide de fer préparé par l'eau, le fer oligiste. Le peroxide de manganèse et le carbure de fer sont négatifs au contraire par rapport à ces substances. Les effets obtenus avec le peroxide et le deutoxide de fer ou le persulfure de fer sont bien marqués. En général le peroxide de manganèse est négatif par rapport à tous les corps soumis à l'expérience, comme on devait le présumer en raison de son haut degré d'oxidation. Ce fait exclut toute idée d'action chimique; car si ce corps eût été attaqué par l'eau, contre toutes les vraisemblances, le résultat aurait été inverse. Le cobalt gris et l'or donnent des effets assez bien marqués d'après lesquels le premier est négatif et le second positif. Avec le platine les effets sont à peine sensibles.

Le deutoxide de fer préparé avec la vapeur d'eau est positif par rapport au cobalt gris. Je pourrais rapporter encore d'autres faits qui portent à croire qu'il peut y avoir action électrique de contact entre deux substances sans que rien puisse faire supposer que des actions chimiques provenant de causes extérieures aient été mises en jeu. On peut objecter à cette assertion que rien ne prouve qu'il n'y ait pas une action chimique inconnue de la part des liquides sur les corps que l'on a soumis à l'expérience; je répondrai à cela qu'on avance un fait qui n'est pas prouvé pour soutenir une opinion. Je suis une marche opposée, je pars de faits pour hasarder quelques considérations en faveur d'une théorie à laquelle je ne tiens réellement que par les observations rapportées plus haut. Si plus tard je parvenais à trouver que dans les divers cas que j'ai étudiés il y avait action chimique, j'abandonnerais de suite la théorie du con-

tact. Il pourrait se faire qu'il y eût une réaction chimique dans le contact des corps soumis à l'expérience; dans ce cas, le dégagement de l'électricité s'expliquerait facilement.

(La suite dans le prochain numéro.)

Cristallisation *de l'Acide oxichlorique (perchlorique), et sur quelques propriétés nouvelles de cet acide.*

Par Mr Sérullas.

En m'occupant des combinaisons jusqu'ici inconnues de l'acide oxichlorique avec les alcalis végétaux, j'ai vu que cet acide est susceptible de former avec la cinchonine un composé acide parfaitement cristallisé. La production d'un sel acide, dans ce cas, se rattachant au principe établi dans mes précédens Mémoires, que les sels acides stables et bien caractérisés résultent généralement de l'union d'un acide solide avec une base, j'ai cherché à vérifier si l'acide oxichlorique ne pourrait pas être obtenu à l'état concret, quoique sa combinaison avec la potasse m'eût fourni un résultat contraire; c'est-à-dire, m'eût donné un sel que je n'avais pu faire passer à l'état acide.

Pour priver d'eau, autant que possible, l'acide oxichlorique, on le concentre d'abord par l'évaporation directe jusqu'au moment où il répand des vapeurs blanches assez abondantes; on le mêle ensuite avec quatre à cinq fois son volume d'acide sulfurique concen-

tré dans une petite cornue à laquelle on adapte un récipient. Le mélange, qui se colore bientôt en jaune, étant porté à l'ébullition, laisse dégager du chlore et de l'oxigène par suite de la décomposition de la majeure partie de l'acide oxichlorique, en même temps qu'une petite quantité indécomposée de cet acide passe dans le récipient qu'on a soin de refroidir.

L'acide oxichlorique ainsi distillé est solide, quelquefois il y en a un peu de liquide; il ne contient pas d'acide sulfurique, ou des traces seulement si l'ébullition a été ménagée.

Exposé à l'air, il en attire promptement l'humidité en donnant lieu à des vapeurs blanches très-épaisses; liquéfié par la chaleur et versé dans l'eau, chaque goutte y produit un bruit semblable à celui qui résulte de l'immersion d'un fer rouge.

La partie solide entre en fusion à 45 degrés; elle se présente sous deux aspects : en masse et en longs cristaux qui m'ont paru des prismes quadrangulaires terminés par un sommet dièdre; ces derniers sont sans doute ceux qui contiennent le *minimum* d'eau et qui conséquemment sont les plus volatils.

Voici les précautions à prendre pour obtenir sûrement l'acide oxichlorique cristallisé.

On introduit successivement, au moyen d'un long tube, l'acide sulfurique et l'acide oxichlorique dans une petite cornue non tubulée, dont le col s'engage, sans bouchon, dans un tube courbé, et effilé par une extrémité. On chauffe. Lorsque le liquide est porté à l'ébullition qu'on entretient avec peu de feu, on ne tarde pas à en voir une portion couler lentement et se solidifier le

long du tube qu'il suffit de refroidir avec de l'eau; des vapeurs blanches épaisses s'échappent par le bout effilé.

Il faut arrêter l'opération avant la décoloration du mélange, et aussitôt qu'une goutte de liquide passe sur la partie solide sans se figer elle-même; parce que si l'on continue la distillation, l'eau provenant de l'acide oxichlorique décomposé, et dont la quantité augmente proportionnellement à cette décomposition, passe et redissout les cristaux formant alors l'acide oxichlorique liquide non fumant. Par la même raison, on ne doit opérer que sur de petites quantités, huit à dix grammes d'acide oxichlorique à la fois.

Je saisis cette occasion pour ajouter quelque chose aux propriétés de l'acide oxichlorique liquide.

Cet acide peut être concentré par l'évaporation dans une capsule ou mieux dans une petite cornue, comme pour l'acide sulfurique. On rejette, ainsi que je l'ai déjà dit, les premières portions qui ne sont que de l'eau. Je l'ai amené à une densité de 1,65, l'eau étant 1. Il serait peut-être possible de la porter un peu plus haut. Toutefois, à ce point, il répand quelques vapeurs à l'air; il entre en ébullition à 200 degrés. Si, lorsqu'il est en ébullition dans un tube, on présente à sa vapeur, près de l'orifice, du papier sec, il s'enflamme vivement; exposé à l'air, il en attire puissamment l'humidité; 10 grammes placés dans une petite capsule ont absorbé, en 24 heures, $1^{g},8$ d'eau atmosphérique; le dixième jour, son poids s'était accru de huit grammes.

Emploi *de l'Acide oxichlorique (perchlorique) comme réactif propre à distinguer et à séparer la soude de la potasse libre ou combinée à d'autres acides. — Oxichlorates.*

Par Mr Sérullas.

En continuant mes recherches sur les combinaisons non étudiées de l'acide oxichlorique avec les bases, et que je ferai connaître succinctement en terminant cette note, mon attention a été particulièrement arrêtée sur la différence très-remarquable qui existe entre la solubilité de l'oxichlorate de potasse et celle de l'oxichlorate de soude. Le premier, à la température de 15+0, exige, pour se dissoudre, 65 fois son poids d'eau; tandis que l'autre est très-déliquescent, conséquemment très-soluble non-seulement dans l'eau, mais encore dans l'alcool à 40.

La possibilité de produire dans la même liqueur un sel de potasse très-peu soluble et un sel de soude extrêmement soluble, m'a paru devoir offrir un moyen avantageux pour distinguer, et même pour séparer l'un de l'autre ces deux alcalis. On sait que l'hydrochlorate de platine remplit ce but et sert très-bien à distinguer la soude de la potasse; mais leur séparation par ce procédé exige des précautions et des opérations préparatoires qui ne permettent pas toujours d'arriver facilement à un résultat rigoureux. L'acide tartrique en excès décèle aussi l'existence de la potasse dans ses composés en dissolution un peu concentrée, par la séparation d'un tar-

trate acide auquel il donne lieu ; cette épreuve utile dans quelque cas pour indiquer la présence de la potasse, laisse tout à désirer s'il y a mélange de soude. Je ne parlerai pas non plus de l'acide hydrofluorique silicé, puisqu'il précipite la soude et la potasse également.

Mais si l'on verse par gouttes dans une dissolution mêlée de soude et de potasse, de l'acide oxichlorique, à l'instant, sans même que la dissolution soit concentrée (pourtant il est mieux qu'elle le soit), il se forme un précipité d'oxichlorate de potasse ; l'oxichlorate de soude ou la soude, si l'on ne met pas un excès d'acide, restent dans la liqueur d'où on peut les séparer l'un et l'autre par l'alcool concentré qui précipite en même temps la petite quantité d'oxichlorate qui peut s'y trouver.

Une dissolution d'oxichlorate de soude dans laquelle on ajoute avec précaution de la potasse, donne lieu immédiatement à un précipité d'oxichlorate de potasse, la soude devient libre et peut encore être séparée par l'alcool.

Il était facile de concevoir, d'après la différence très-grande de solubilité qui existe entre l'oxichlorate de potasse et tous les autres sels quelconques de cette base, qu'au moyen de l'acide oxichlorique, on pourrait reconnaître promptement l'existence de la potasse combinée aux autres acides dans une dissolution saline, par le précipité qui devait alors s'y produire, et qui n'aurait aucunement lieu avec la soude qui s'y trouverait en même temps.

L'essai en a été fait avec les sulfate, nitrate, chlorate, bromate, hydrochlorate, hydrobromate, hydriodate à base de potasse; de plus avec l'alun. La plus

petite quantité d'acide oxichlorique forme dans ces dissolutions un précipité d'oxichlorate; les acides sulfurique, nitrique, chlorique, bromique, hydrochlorique, etc., sont mis en liberté et peuvent également être isolés par l'alcool.

L'hydriodate de potasse soumis à l'action de l'acide oxichlorique se colore aussitôt en jaune dont l'intensité augmente promptement, par suite de l'altération qu'éprouve l'acide hydriodique mis en liberté; l'hydrochlorate et l'hydrobromate, dans la même circonstance, sont restés incolores.

Ce procédé, qui pourra recevoir quelques applications dans les analyses, offrira le double avantage de reconnaître l'existence simultanée de la soude et de la potasse, et de mettre à même d'examiner facilement la nature de l'acide primitivement combiné à cette dernière base; acide dont l'isolement pourra toujours s'effectuer par l'alcool.

On prévoit encore quel peut être l'avantage d'employer l'oxichlorate de baryte et l'oxichlorate d'argent (ils sont tous les deux très-solubles) dans les cas de combinaisons de la soude et de la potasse avec l'acide sulfurique ou l'acide hydrochlorique, puisque l'on aura, dans l'une ou l'autre circonstance, au moyen de l'alcool, d'un côté, sous forme liquide, absolument tout l'oxichlorate de soude, et de l'autre, sous forme solide, absolument tout l'oxichlorate de potasse et le sulfate de baryte ou le chlorure d'argent, duquel mélange on peut facilement enlever l'oxichlorate de potasse par les lavages à l'eau chaude.

Je suis parvenu à séparer, à une très-grande approximation, des mélanges pesés de quelques grains.

Pour les chlorures de sodium et de potassium, comme on doit y verser de l'oxichlorate d'argent jusqu'à cessation de précipité, on peut sans inconvénient dépasser la limite. On lave alors à l'eau chaude sur un filtre le chlorure d'argent formé qu'on y a jeté avec la première eau; dans la liqueur filtrée se trouve l'oxichlorate de soude et de potasse, plus l'excès d'oxichlorate d'argent; on évapore à siccité sans calcination, et par l'alcool concentré on sépare, au moyen du filtre, d'un côté, l'oxichlorate de potasse à l'état solide, et, de l'autre, l'oxichlorate de soude et celui d'argent dans la dissolution qu'on évapore. On calcine dans un creuset l'un et l'autre séparément; en dissolvant, filtrant et évaporant, on a, par la dessiccation, les chlorures de sodium et de potassium isolés, et sur le filtre est restée la portion de chlorure d'argent provenant de l'oxichlorate de ce métal qui a subi la calcination. On peut également évaluer la quantité de chlorure de potassium sans la calcination de l'oxichlorate de potasse, en calculant d'après la quantité obtenue de ce dernier, dont la composition est bien connue.

La marche à suivre est également tracée dans l'emploi de l'oxichlorate de baryte pour les mélanges des sulfates de potasse et de soude.

Comme il est plus commode de n'être pas astreint à une juste décomposition, on ajoute un excès d'oxichlorate de baryte. L'oxichlorate de potasse est séparé comme précédemment par l'alcool. La dissolution alcoolique qui contient l'oxichlorate de soude et l'excès d'oxichlo-

rate de baryte étant évaporée à siccité, on dissout le résidu dans l'eau, et on en précipite la baryte par l'acide sulfurique ; dans la liqueur filtrée reste le sulfate de soude, qu'on prive encore par la calcination de l'excès d'acide sulfurique qui peut s'y trouver.

On voit, par ce qui précède,

1°. Que l'acide oxichlorique forme avec la potasse, ce que l'on savait à quelques différences près, un sel très-peu soluble, qui exige, pour se dissoudre, 65 fois son poids d'eau, à la température de 15 + 0 ;

2°. Que la soude donne naissance avec le même acide à un sel très-déliquescent, conséquemment très-soluble dans l'eau et même dans l'alcool le plus concentré ;

3°. Que les propriétés si opposées et si tranchées de ces deux composés offrent le moyen de séparer de leur dissolution commune la potasse de la soude ; cette dernière donnant, comme on vient de le dire, un oxichlorate très-soluble dans l'alcool concentré, et l'autre un oxichlorate absolument insoluble dans ce même liquide ;

4°. Que, dans la même expérience, on peut séparer l'acide quelconque qui est combiné à la potasse ; acide qui sera toujours mis en liberté par l'acide oxichlorique ;

5°. Que l'emploi de l'oxichlorate d'argent pour le mélange des chlorures de sodium et de potassium, et l'emploi de l'oxichlorate de baryte pour le mélange des sulfates de ces deux bases, rend, par l'intermède de l'alcool, extrêmement facile et complète la séparation de tous les élémens.

Oxichlorates.

De potasse. — Soluble dans 65 fois son poids d'eau, à la température de 15 + 0; insoluble dans l'alcool. Sa composition, déjà connue, est de

1 at. potasse..............	34,275;
1 at. acide oxichlorique.....	65,725;
	100,000.

On peut remarquer que le degré de solubilité de l'oxichlorate de potasse diffère peu de celui du tartrate acide de la même base, puisque ce dernier, à la température ordinaire, se dissout dans 60 fois son poids d'eau, et que l'autre en demande 65 parties. Toutefois, cette différence suffit pour que lorsqu'on verse dans une dissolution de tartrate acide de potasse, saturée à froid et filtrée, quelques gouttes d'acide oxichlorique, il s'y produise un très-petit précipité d'oxichlorate de potasse; ce qui semble bien confirmer que je ne me suis pas trompé en fixant au-dessus de 60 fois le poids de l'eau nécessaire à la solubilité de l'oxichlorate de potasse.

Du reste, si l'on délaie dans l'eau du tartrate acide de potasse, et qu'on y ajoute de l'acide oxichlorique en quantité suffisante, il se forme un oxichlorate de potasse que l'on sépare de l'acide tartrique mis en liberté, par des lavages à l'alcool.

Si encore, dans un mélange d'acide oxichlorique et d'acide tartrique, on ajoute de la potasse, de manière à ne pas dépasser la quantité nécessaire pour absorber l'acide oxichlorique, et pour en être certain il vaut mieux

rester en dessous, on n'obtient que de l'oxichlorate de potasse, et l'acide tartrique avec l'excès plus ou moins grand d'acide oxichlorique restent en dissolution. On sépare également en totalité, par l'alcool, le sel de ces deux acides.

De soude. — Déliquescent, très-soluble dans l'alcool le plus concentré; dissous dans ce dernier liquide, et abandonné dans une étuve, il se dessèche sous forme de lames transparentes.

De baryte. — Déliquescent à l'air, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa dissolution, placée à l'air sec ou dans une étuve, cristallise en longs prismes; du papier imbibé de sa dissolution brûle avec une belle flamme verte.

Il est formé de

1 at. baryte	45,577	Oxigène	4,762	— 1 at.
		Barium	40,815	— 1 at.
1 at. acide oxichlorique	54,423	Oxigène	33,340	— 7 at.
		Chlore	21,083	— 2 at.
	100.			

2 décig. desséchés autant que possible, chauffés au rouge dans un tube, ont laissé pour résidu 1$^{déc.}$,2, au lieu de 1$^{déc.}$,23796, qu'on aurait dû avoir, puisque 7 atomes d'oxigène de l'acide, et 1 atome d'oxigène de l'oxide, donnent une perte de 38,102 pour 100; mais cette différence doit dépendre de la difficulté de dessécher parfaitement l'oxichlorate de baryte.

De strontiane. — Évaporé en consistance sirupeuse, il se prend par le refroidissement en une masse d'un aspect cristallin, mais qui ne tarde pas à attirer l'humi-

dité atmosphérique et à se dissoudre, quoique placé dans l'étuve ; il est donc très-déliquescent et soluble dans l'alcool. Flamme d'un beau pourpre.

De chaux. — Comme celui de strontiane. Évaporé en consistance de sirop, il se solidifie par le refroidissement, et se liquéfie bientôt, même dans l'étuve ; soluble dans l'alcool. Brûle avec une flamme rougeâtre.

De magnésie. — Déliquescent ; soluble dans l'alcool ; cristallise en longs prismes.

D'alumine. — Rougit le tournesol, quel que soit l'excès d'alumine en gelée employé à sa préparation ; n'a pas cristallisé ; déliquescent, soluble dans l'alcool.

De lithine. — Se prépare, comme les précédens, en unissant directement l'acide oxichlorique à la lithine. Pour séparer la potasse qui peut se trouver mêlée à la lithine, on traite la masse saline desséchée par l'alcool qui dissout l'oxichlorate de lithine, sans toucher à l'oxichlorate de potasse. On filtre et on laisse évaporer dans l'étuve ; il cristallise parfaitement en longues aiguilles transparentes ; déliquescent ; soluble dans l'alcool.

D'ammoniaque. — Neutre, il s'acidifie par l'évaporation, comme les sels ammoniacaux en général ; il cristallise en très-beaux prismes transparens rectangulaires, terminés par des biseaux. Soluble dans 5 fois son poids d'eau, et un peu dans l'alcool. Si, dans sa dissolution aqueuse concentrée, on verse de l'acide oxichlorique lui-même concentré, il donne lieu immédiatement à un précipité qu'on pouvait supposer être un oxichlorate acide ; mais il est neutre ; c'est que, dans ce cas, l'acide oxichlorique ajouté s'empare d'une portion de l'eau, et précipite de l'oxichlorate qui est en dissolution.

De zinc. — Obtenu par double décomposition du sulfate de zinc et de l'oxichlorate de baryte. Cristaux prismatiques réunis en faisceaux ; déliquescent ; soluble dans l'alcool.

De cadmium. — Par l'acide oxichlorique et l'oxide de cadmium précipité par la potasse d'une dissolution de nitrate. Évaporé dans une étuve, il se dessèche sous forme d'une masse cristalline et transparente ; déliquescent ; soluble dans l'alcool.

De manganèse. — L'acide oxichlorique n'agit pas sur le peroxide de manganèse. On obtient l'oxichlorate de protoxide de ce métal par double décomposition. On verse une dissolution d'oxichlorate de baryte dans une dissolution de proto-sulfate de manganèse, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus ni par le sulfate de manganèse, ni par l'oxichlorate de baryte ; on chauffe pour donner de la cohésion au précipité ; on filtre. La liqueur étant évaporée et placée dans une étuve, cristallise en longues aiguilles. Il est très-déliquescent, et soluble dans l'alcool le plus concentré.

De fer. — Par l'oxichlorate de baryte et le proto-sulfate de fer ; cristallise en longues aiguilles incolores, qui sont restées très-long-temps à l'air sans changer, mais qui finissent par éprouver une altération analogue à celle du proto-sulfate de fer. Par la concentration, il s'en transforme une partie en oxichlorate de peroxide, en abandonnant un peu d'oxide ; fuse à peine sur les charbons rouges.

De cuivre. — Par le deutoxide de cuivre et l'acide oxichlorique chauffés ensemble. Abandonné dans une étuve, il donne des cristaux bleus assez volumineux, sans

forme bien déterminée. Rougit le papier tournesol; déliquescent; soluble dans l'alcool. Du papier imbibé de sa dissolution aqueuse, et séché, fulmine sur les charbons ardens, avec des jets de lumière d'un très-beau bleu; quand il brûle avec flamme, celle-ci est verte.

De plomb. — Se prépare en chauffant du protoxide de plomb dans l'eau avec de l'acide oxichlorique; cristallise en petits prismes réunis en masse; soluble dans son poids d'eau à peu près; n'est pas déliquescent; saveur légèrement sucrée, très-acerbe; d'une astriction excessive, incomparablement plus grande que dans l'acétate de plomb.

De mercure (*protoxidé*). — De l'oxide noir de mercure récemment précipité par la potasse, lavé, se dissout facilement dans l'acide oxichlorique; par l'évaporation on a de petites masses de cristaux prismatiques partant d'un centre commun; n'est pas déliquescent; il précipite en noir par l'ammoniaque.

De mercure (*deutoxidé*). — S'obtient en chauffant du deutoxide de mercure avec l'acide oxichlorique; rougit le papier tournesol, quel que soit l'excès de deutoxide employé. La liqueur filtrée, fortement concentrée, et placée dans une étuve dont la température était à 25, a donné des cristaux très-distincts, transparens, incolores, ayant la forme de prismes droits, en tables; d'autres fois, ce qui dépend probablement du degré de concentration, elle a fourni des prismes longs, confus; mais l'existence des uns et des autres est de peu de durée. Étant à l'air, et toujours dans l'étuve, ils se dissolvent. Il précipite en jaune briqueté par la potasse, et en blanc par l'ammoniaque. Dans l'alcool, il forme un dépôt floconneux blanc, qui, en se réunissant,

devient rougeâtre : c'est du deutoxide de mercure. La liqueur, filtrée et concentrée par l'évaporation, précipite en noir rougeâtre par la potasse, et en blanc noirâtre par l'ammoniaque ; ce qui indique un mélange d'oxichlorate de protoxide et de deutoxide. En effet, mise à évaporer dans une étuve, elle donne, au milieu du liquide incristallisable, de petites aiguilles fines et groupées, qui fulminent sur les charbons, et précipitent en noir par l'ammoniaque.

On pourrait probablement conserver les cristaux d'oxichlorate de deutoxide de mercure, leur existence à l'air n'étant qu'éphémère, en mettant la dissolution chaude convenablement concentrée dans un petit flacon qu'on boucherait soigneusement aussitôt que les cristaux seraient formés.

D'argent. — Par l'oxide d'argent et l'acide oxichlorique. Sa dissolution brunit à la lumière. N'a pas cristallisé dans l'étuve. Desséché sous forme de poudre blanche, et exposé à l'air, il en attire promptement l'humidité : l'alcool concentré le dissout ; à l'état sec, chauffé assez fortement dans un tube, il entre en fusion, et se prend en masse par le refroidissement : une petite portion se transforme en chlorure ; il se décompose tout-à-coup un peu au-dessous de la chaleur rouge ; du papier imbibé de sa dissolution, puis séché à une douce chaleur, détonne violemment lorsque la température s'élève de 195 à 200° ; ce qui a été constaté en plaçant des parcelles de papier imprégné de la dissolution sur du mercure chauffé graduellement, et dans lequel plongeait un thermomètre.

Tous les oxichlorates fusent plus ou moins vivement sur les charbons incandescens ; ils affectent en général

dans leur cristallisation la forme prismatique. De tous ceux signalés ci-dessus, il n'y a que ceux de potasse, de plomb de protoxide de mercure, et d'ammoniaque qui ne soient pas déliquescens.

Pour obtenir plus aisément la cristallisation des oxichlorates déliquescens, il faut les dessécher, les dissoudre dans l'alcool concentré, et, après filtration, les placer dans une étuve.

L'un des caractères qui distinguent les chlorates des oxichlorates, c'est que les premiers, comme on sait, prennent une couleur jaune foncée par l'action des acides sulfurique ou hydrochlorique concentrés, tandis que les oxichlorates soumis à la même épreuve restent incolores.

LETTRE *de M.* Haüy *à M.* Berzélius *sur la filtration.*

MONSIEUR,

Il y a sans doute de la hardiesse de ma part à vous communiquer une idée *que je crois neuve*, et qui peut contribuer à faciliter le filtrage dans les manipulations chimiques. Mais votre extrême indulgence pour les erreurs d'autrui me fait espérer que, dans le cas où je me tromperais, vous ne verrez dans ma démarche que le désir d'utiliser mes faibles moyens. Passionné pour la science, je ne suis malheureusement qu'un bien pauvre chimiste; cependant, tout en m'occupant de quelques préparations, j'ai songé aux moyens d'accélérer le filtrage; de l'abandonner à lui-même, sans avoir besoin d'y porter la moindre attention.

La figure 1re représente deux bocaux, dont le supérieur *A*, renversé dans l'entonnoir, contient le liquide à filtrer, tandis que celui *B* reçoit ce que le filtre laisse échapper. Dans l'entonnoir, le niveau reste à peu près constant sur la ligne *mn*; l'air entre dans le bocal *A*, dès que le niveau, en descendant, laisse son orifice à découvert, absolument comme cela a lieu dans la lampe d'Argand.

Rien de plus simple que de disposer l'appareil comme la figure l'indique. On place le filtre dans l'entonnoir, où on le fixe au moyen d'une ou deux gouttes d'eau; on en coiffe le bocal *A*, qui alors est droit et contient le liquide à filtrer. Enfin le tout est renversé rapidement et placé sur le bocal *B*, ainsi que le fait voir la figure.

Si le poids spécifique du corps qu'on se propose de recueillir sur le filtre est considérable, il peut arriver, malgré le mouvement oscillatoire de haut en bas que prend le liquide au moment où chaque bulle d'air entre dans le bocal supérieur, il peut arriver, dis-je, qu'une partie du précipité reste sur le bord annulaire *ab*, ce qui en général serait fort incommode. Pour obvier à cet inconvénient, je propose de faire des *ballons à filtrer*, uniquement destinés à cet usage. La figure 2 fait voir l'appareil tout monté : *B* est le ballon dont le fond *fg* est rentré à la manière des fioles à médecine. Cela lui donne toute l'assiette nécessaire, quand on doit le remplir, et débarrasse par là de l'emploi des valets.

Un petit bouchon (fig. 3) fixé à un fil de laiton sert à fermer l'orifice du ballon au moment où on le renverse. Dès que cela est fait, on le débouche à l'aide du fil métallique; le liquide remplit le filtre, et l'opération est en train. Quand le précipité n'est pas considérable, et

qu'en même temps il est assez léger pour ne pas s'accumuler sur les bords de la panse, une simple fiole à médecine peut remplir le but proposé.

Le même principe m'a conduit à filtrer avec la plus grande facilité des volumes de 12 à 15 litres. Deux grandes bouteilles (fig. 4) sont disposées l'une au-dessus de l'autre; un tube *t*, de $0^m,01$ environ d'ouverture, est enfoncé avec force dans un bouchon après que la bouteille *A* est remplie. Tout le reste de l'opération est conduit comme ce que nous venons de voir. Le petit bouchon (fig. 3) est également employé. M'étant souvent servi de cet appareil, je l'ai vu quelquefois fonctionner pendant trois et quatre jours de suite sans la moindre interruption. Dans le cours d'un filtrage si prolongé, il est presque indispensable de fermer la partie supérieure de l'entonnoir. C'est aussi ce que j'ai fait. J'ai employé un simple couvercle de fer-blanc *cd*, qui peut monter et descendre le long du tube, afin de permettre de le déboucher au commencement du travail. Ce couvercle est composé d'une plaque percée dont la circonférence porte un petit rebord.

Pour des opérations très en grand, on pourrait employer avec succès un appareil analogue à celui représenté figure 5. *AB* est un récipient métallique exactement clos; *t* est le tube de décharge qui évacue le liquide sur la chausse *ab* et qui peut se fermer au moyen du robinet R. Un autre tube sert à remplir le récipient à l'aide de l'entonnoir *E*, dont le tuyau peut s'ouvrir ou se fermer par l'effet du second robinet *S*, lequel ouvre et ferme en même temps le tube *t'u*, ce qui établit ou intercepte la communication entre le haut de l'appareil et l'air extérieur. Enfin un tube de verre sert à indiquer

la situation du niveau de la masse à filtrer. Lorsqu'on veut employer cet appareil, on ferme le robinet *R*, le tuyau supérieur étant ouvert, on remplit le cylindre; pendant l'écoulement du liquide, l'air déplacé se trouve évacué par le petit tube *t'u*; le tout étant rempli, on ferme le robinet *S*, le robinet *R* est ouvert et l'opération est en train, etc., etc.

S'il existe quelques avantages dans les moyens que j'ai l'honneur de vous soumettre, Monsieur, vous les reconnaîtrez au premier coup d'œil, et vous en jugerez mieux que tout autre. Voici cependant ce que j'ai observé au sujet de cette manière de filtrer :

1°. L'opération se fait dans un *minimum* de temps, puisque le liquide dans le filtre est constamment à un *maximum* de hauteur, et que le chimiste n'a plus besoin de s'occuper de son appareil. Il est clair que si le précipité est assez abondant, il faut remplir le *ballon à filtrer* par décantation, et ne filtrer le résidu qu'à la fin.

2°. Le moyen proposé permet d'employer des filtres de très-petites dimensions, ce qui, dans certains cas, peut être assez avantageux, en diminuant la perte qu'on rencontre dans une analyse quand le précipité se trouve étendu sur une trop grande surface.

3°. On a l'avantage de pouvoir filtrer dans une étuve, et d'éviter aussi complètement que possible les précipités ou cristallisations par refroidissement, etc.

Si je me suis abusé sur la nouveauté du moyen que j'ai l'honneur de vous exposer, je vous prie, Monsieur, de m'excuser pour le temps que je vous aurai fait perdre par la lecture de ma lettre; mais si, au contraire, j'ai été assez heureux pour apporter un très-léger perfectionnement à la manière de filtrer, je croirai avoir rendu un

véritable service à la chimie, en vous procurant le moyen d'économiser quelques-uns des précieux instans que vous y consacrez.

La haute considération dont vous avez honoré mon oncle me fait espérer que vous daignerez m'accorder quelque bienveillance.

J'ai l'honneur d'être, etc. (1).

Odessa, ce 6 décembre (*v. s.*) 1829.

NOTICE *sur le gisement de la Strontiane sulfatée de Bouvron, et* NOUVELLES RECHERCHES *sur sa composition;*

PAR Mr A. DAURIER.

M. DE LAUNAGUET, capitaine du génie, demeurant à Toul, découvrit le premier à Bouvron (2), en 1788, la Strontiane sulfatée qu'il prit pour du sulfate de baryte; ce ne fut que huit ans après que ce naturaliste en donna quelques échantillons à M. Mathieu de Nancy. Ce dernier se mit à la recherche du minéral, en trouva une certaine quantité parmi les décombres (3), et le répandit dans les cabinets, après en avoir envoyé à M. Lelièvre, qui, l'ayant soumis à l'action du chalumeau, soupçonna que ce pouvait être de la Strontiane, par la flamme

---

(1) Cet article m'a été communiqué par l'auteur. La fig. 6 représente l'appareil dont je fais usage pour laver les filtres; j'en crois la description inutile. G.-L.

(2) Petite commune du département de la Meurthe, à 7 kilomètres au nord de Toul.

(3) *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle*, par Delamétherie, t. III, an VI, p. 199.

qui, l'ayant soumis à l'action du chalumeau, soupçonna que ce pouvait être de la Strontiane, par la flamme purpurine que donnait cette matière (1). En l'an 6, Vauquelin publia une note sur ce minéral et sur les combinaisons de la strontiane, nouvelle alors en France (2). Depuis cette époque jusqu'à présent, au rapport des plus anciens habitans et du sieur Hurel, propriétaire de la Briqueterie, il n'a été fait dans cette localité aucunes recherches pour se procurer le minéral. D'ailleurs aucun naturaliste n'ayant parlé de son gisement, je crus devoir visiter les lieux afin d'avoir des données positives à cet égard.

Plusieurs minéralogistes, s'intéressant à ces recherches, voulurent bien se joindre à moi pour obtenir du tuilier actuel la permission de faire des fouilles, et M. Colin, un des anciens propriétaires de cette glaisière, m'engagea à les diriger dans le voisinage du ruisseau qui se trouve sur le bord du chemin. En conséquence, dans le courant d'octobre 1828, on creusa une fosse parallèle à la route, ayant $4^m,50$ de longueur sur 3^m de largeur, placée à $0^m,60$ du ruisseau, et à 14^m de l'angle du mur du cimetière. A 1^m de profondeur, j'aperçus en travers

---

(1) *Journal de la Société des Pharmaciens de Paris*, première année, p. 137. — *Bulletin de la Société philomatique de Paris*, n° XI, pluviôse an 6, p. 83.

(2) *Journal de la Société des Pharmaciens de Paris*, première année, p. 137. — *Bulletin de la Société philomatique de Paris*, n° XI, pluviôse an 6, p. 84. — *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle*, par Delamétherie, t. III, an VI, p. 150.

de cette fosse, à 0^m,90 d'une de ses extrémités, et sur toute sa largeur, une couche fracturée de sulfate de strontiane, composée de morceaux bien joints et bien alignés, ayant environ 0^m,10 carrés, placés de champ les uns au-dessus des autres, et seulement d'une épaisseur de 0^m,005 au sommet.

On continua donc à creuser jusqu'à la profondeur de 4^m,60, en enlevant avec précaution la terre glaise qui se trouvait de chaque côté du minéral, et j'observai que la couche prenait une position horizontale, ensuite inclinée, et se terminait en escalier jusqu'au fond de l'excavation; les échantillons les plus grands, les plus beaux et les plus épais composaient la couche inclinée; ceux de la partie verticale supérieure étaient plus minces, quoique assez grands; et de petites portions qui diminuaient progressivement de grandeur et de grosseur jusqu'au fond de la fosse, formaient les marches de la partie inférieure. L'excavation s'étant remplie de terre et d'eau, plusieurs jours se passèrent sans que l'on exploitât le minéral; ce ne fut qu'au retour du beau temps qu'on vida la fosse pour en extraire avec précaution tout le sulfate de strontiane qu'elle contenait. Curieux de savoir si ce lit se prolongeait, je fis creuser des deux côtés de la fosse, et j'y trouvai encore le minéral, mais principalement vers le chemin; il est probable qu'il traverse une partie de la glaisière et de la prairie qui se trouve vis-à-vis, et s'étend même indéfiniment, suivant le rapport des anciens habitans du lieu.

J'ai observé que les morceaux de strontiane composant cette couche étaient les uns placés de champ, et que leurs fibres avaient par conséquent une position horizontale,

tandis que les autres, qui formaient des marches d'escalier, se trouvaient posés à plat, et leurs fibres dans une direction perpendiculaire. Le minéral de ces gradins ou marches formait un rebord qui saisissait la contremarche, tellement qu'elle semblait être maintenue par cette espèce de crochet.

Il est probable que par quelque grand bouleversement de la nature survenu à l'époque de la cristallisation de cette matière, cette couche aura été brisée en différens endroits, de manière à lui donner la forme que j'ai signalée, et à intervertir le sens des fibres du minéral par une cause qui m'est absolument inconnue; aussi je m'abstiens de toute réflexion sur cette singulière disposition, laissant aux géologues le soin d'en donner l'explication.

Je me proposais de pénétrer à une plus grande profondeur, afin d'atteindre l'endroit où ces marches se terminent, quoique je fusse presque sûr qu'elles ne s'étendaient pas beaucoup plus loin, à en juger par l'amoindrissement du minéral, lorsque le lendemain je trouvai de nouveau ma fosse comblée par l'éboulement des terres, ce qui m'obligea à y renoncer, et avec d'autant plus de raison que le propriétaire, ayant vu que je faisais enlever la strontiane sulfatée (1), ne voulut plus me permettre de continuer mes recherches, et imagina, à l'exemple du cordonnier de Bologne (Casciarolo), que

(1) On m'en a expédié plus de 800 kilogrammes. J'en ai fait polir quelques échantillons, qui ont l'apparence du marbre bleu turquin, et présentent des lames nacrées d'un aspect fort agréable.

cette production si lourde contenait quelques métaux précieux, et que je lui enlevais un trésor.

Je n'ai pas besoin de faire observer que les terrains avoisinant la glaisière se composent en général d'une marne argileuse parsemée de petits cristaux de chaux sulfatée. Afin de mieux faire connaître la disposition du minéral, il m'a paru convenable de joindre à cette Notice le profil de la couche de strontiane sulfatée. Je fais des vœux pour que l'on tente de nouvelles recherches afin d'utiliser un minéral qui paraît être si abondant dans cette commune.

D'après l'analyse faite par Vauquelin, le fossile de Bouvron est composé de :

Sulfate de strontiane......	0,83,
Carbonate de chaux.......	0,10,
Eau....................	0,05,
Fer et cuivre............	vestiges.

Ayant eu occasion de faire quelques essais sur ce minéral, j'ai trouvé une proportion de carbonate calcaire beaucoup plus considérable que celle indiquée par ce célèbre chimiste, ce qui m'a engagé à en faire l'examen avec soin. 100 grammes de sulfate de strontiane, provenant de l'intérieur d'un échantillon choisi, ont été réduits en poudre impalpable et exposés pendant dix minutes à une chaleur rouge dans un creuset de platine; le minéral avait perdu 3 grammes. Les 97 grammes restans, traités par l'acide hydrochlorique pur et affaibli, ont produit une vive effervescence; la partie insoluble, bien lavée et chauffée au rouge, pesait 68,9.

La liqueur acide contenant en dissolution les autres

élémens de la pierre, a été évaporée à siccité avec les précautions nécessaires; le résidu repris par l'alcool a laissé un dépôt insoluble : bien lavé avec de l'eau alcoolisée, et convenablement desséché, il pesait 0,105; dissous dans l'eau bouillante, l'hydrochlorate de baryte y formait un précipité abondant, insoluble dans l'acide nitrique; de plus, la même liqueur, essayée par l'oxalate d'ammoniaque, déposa de l'oxalate de chaux.

Le liquide contenant l'hydrochlorate de chaux en solution dans l'alcool fut évaporé, et on y versa un excès d'ammoniaque qui produisit un dépôt; séparé par le filtre, bien lavé avec de l'eau et desséché, son poids était de 0,2; chauffé au rouge avec de la potasse caustique et repris par l'eau, il est resté de l'oxide de fer qui pesait 0,15 après la dessication; la liqueur filtrée était d'une belle couleur verte due au manganèse; cet oxide représente un poids de 0,05.

La liqueur ammoniacale, de laquelle on avait séparé les oxides de fer et de manganèse, n'a pas pris une teinte bleue; saturée par un acide, elle ne s'est nullement colorée en rouge par l'hydrocyanate ferruré de potasse; d'où j'ai conclu qu'elle ne contenait pas de cuivre.

Il résulte de cette analyse que le minéral dont il s'agit est composé ainsi qu'il suit :

Eau....................	3
Sulfate de strontiane.....	68,9
Sulfate de chaux.........	0,105
Carbonate de chaux	27,795
Protoxide de fer.........	0,15
Oxide de manganèse......	0,05
	100

Ces proportions ne sont pas constantes, ainsi que j'ai eu lieu de l'observer; celles que je viens d'indiquer sont le résultat d'une première analyse.

On trouve sur plusieurs morceaux du minéral des cristaux très-prononcés de sulfate de strontiane transparens et légèrement bleus; ils ne contiennent pas de carbonate de chaux, mais seulement une très-petite quantité d'oxide de fer. M. Barruel ayant trouvé une quantité assez notable de sulfate de strontiane dans le sulfate de baryte d'Auvergne (1), j'avais pensé qu'il serait peut-être possible que le minéral de Bouvron contînt du sulfate de baryte; cependant mes recherches à cet égard ont été infructueuses, quoique j'eusse employé l'hydrofluate acide de silice comme le meilleur réactif que je connaisse pour distinguer les sels de baryte de ceux de strontiane.

Explication de la planche.

Fig. 7. Couche de strontiane sulfatée vue de profil.

A, surface de la glaisière.

B, marne argileuse. Hauteur, 1 mètre.

C, couche verticale de strontiane sulfatée, ayant $0^m,75$ de hauteur, composée d'un seul rang de pierres placées de champ les unes au-dessus des autres, de l'épaisseur de $0^m,005$ à sa naissance, $0^m,015$ vers le milieu, et $0^m,03$ à la base, régnant, ainsi que les couches suivantes, sur toute l'étendue de la fosse, large de 3 m.

D, couche horizontale de strontiane. $0^m,50$ de largeur, et $0^m,03$ d'épaisseur.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXI, p. 219.

E, couche inclinée de sulfate de strontiane, de la hauteur de 1^m, et de $c^m,06$ d'épaisseur.

F, sulfate de strontiane ayant la forme d'une contre-marche. Hauteur, $0^m,40$; épaisseur, $c^m,05$; le minéral placé de champ.

G, sulfate de strontiane formant une marche d'escalier. $c^m,20$ de largeur sur $c^m,05$ d'épaisseur; le minéral posé à plat.

1, 2, 3, 4, sulfate de strontiane en forme d'escalier; marches et contre-marches semblables à l'indication des lettres *F*, *G*; les portions de strontiane irrégulières, moins grosses et moins épaisses vers la fin.

H, terre glaise du fond de la fosse, recouvrant le minéral à une profondeur inconnue, mais qui paraît ne pas s'étendre beaucoup plus loin.

Fig. 8. Couche représentant avec plus de détails les lettres *F*, *G*, de la figure 7, ainsi que la disposition du minéral, le sens de ses fibres et le crochet qui déborde, à chacune des marches.

Sur *le Borate d'argent*.

Par Mr Henri Rose.

Une dissolution concentrée de borax ordinaire, mêlée à une dissolution neutre point trop étendue de nitrate d'argent, a donné un précipité blanc de borate d'argent. Il est indifférent que la première dissolution soit versée dans la dernière, ou inversement, et que l'une ou l'autre dissolution se trouve en excès. En mettant peu à peu beaucoup d'eau sur ce précipité, il se dissout entiè-

rement sans résidu, comme la plupart des précipités produits par des dissolutions de borates alcalins, dont aucuns, ou au moins très-peu, ne paraissent être insolubles dans l'eau. Avant que le précipité de borate d'argent soit entièrement dissous, l'eau ajoutée successivement ne lui fait éprouver aucun changement. L'influence de la lumière, lorsqu'il est rassemblé sur un filtre, le rend violet à la surface, ou noir, comme les autres sels d'argent; mais cette couleur, comme pour le chlorure d'argent, ne pénètre pas profondément dans l'intérieur.

Le borax fondu et fortement rougi n'agit pas autrement en dissolution concentrée sur le nitrate d'argent, que la dissolution du borax qui n'a pas été calcinéé. Les cristaux que donne le borax rougi, dans les circonstances habituelles, ressemblent pour la forme à ceux du borax ordinaire.

La solubilité du borate d'argent dans l'eau rend difficile sa purification par des lavages; et c'est à cause de cela que les analyses ne donnent pas des résultats parfaitement concordans.

0,511 gr. de borate d'argent fondu à une chaleur douce, et obtenu en traitant une dissolution concentrée de borax non rougi, avec une dissolution d'oxide d'argent, chauffés sur une lampe à esprit-de-vin dans un petit creuset de porcelaine avec du carbonate de soude, ont laissé, après traitement de la masse par l'eau, 0,333 gr. d'argent très-divisé. Le sel était par conséquent composé de :

76,50 d'oxide d'argent;
23,50 d'acide borique.

100,00.

1,115 gr. de borate d'argent fondu à une douce chaleur, et obtenu en versant dans une dissolution concentrée de borax rougi une dissolution d'argent, ont donné, après avoir été dissous dans l'acide nitrique étendu, et précipités par l'acide hydrochlorique, 1,071 gr. de chlorure d'argent. D'après cela, le borate d'argent contient :

77,71 oxide d'argent ;
22,29 acide borique.

100,00.

Cette composition du borate d'argent ne correspond pas à celle du borax, dans laquelle l'acide contient six fois autant d'oxigène que la base. Dans le borate d'argent, l'acide ne contient que trois fois plus d'oxigène que l'oxide d'argent. La composition calculée d'après ce rapport, on a sur cent :

76,90 d'oxide d'argent ;
23,10 d'acide borique.

100,00.

Si l'on admet que le borax est un sel neutre, le borate d'argent serait un sel basique.

Une dissolution concentrée de borax tellement étendue d'eau, que cette quantité d'eau soit suffisante pour dissoudre entièrement le borate d'argent qu'on aurait pu produire avec, ou bien équivalente à environ trente ou quarante fois le volume primitif de la dissolution, mêlée à une dissolution de nitrate d'argent, l'une des dissolutions étant en excès, ou versée indifféremment dans l'autre, on obtient un précipité tout-à-fait différent de celui dont

il vient d'être question. Il est brun, se dépose entièrement après quelque temps, est insoluble dans l'eau, et s'édulcore sur le filtre au point que l'eau n'est presque pas troublée par l'acide hydrochlorique. Ce précipité, séché et chauffé, se change en argent métallique exactement comme l'oxide d'argent séparé d'une dissolution par des alcalis purs, auquel le précipité est en tout parfaitement semblable. La chaleur lui fait perdre environ neuf pour cent d'oxigène et d'humidité.

Ainsi, pendant qu'une dissolution concentrée de borax produit dans une dissolution d'argent un sel basique, l'effet de l'acide borique, dans une dissolution étendue de borax, disparaît si totalement, au moins à l'égard d'une dissolution d'argent, qu'elle agit envers celle-ci comme un alcali pur.

L'effet de l'eau dans une dissolution étendue de borax, à l'égard de la dissolution d'argent, ne peut pas être comparé à celui de l'eau sur certains sels qu'elle décompose en sels acides et sels basiques, ou en sels neutres et basiques, comme les sels de bismuth, le vert-de-gris, etc., si l'on fait attention que le borate bibasique d'argent, obtenu par une dissolution de borax concentrée, est dissous entièrement par l'eau sans se décomposer.

Des dissolutions concentrées et très-étendues de borate de potasse se comportent, à l'égard du nitrate d'argent, comme les dissolutions de borax. Le borate d'ammoniaque, au contraire, ne produit, en dissolution concentrée, dans du nitrate d'argent, qu'un précipité blanc entièrement soluble dans beaucoup d'eau. Une dissolution très-étendue de borate d'ammoniaque

ne donne aucun précipité. La dissolution de sulfate d'argent se comporte avec les dissolutions de borax comme le nitrate d'argent.

TRANSFORMATION *du Chlorate de potasse en oxichlorate* (1) (*perchlorate*) *de la même base, par l'action de la chaleur. — Nouveau moyen d'obtenir l'acide oxichlorique.*

PAR M. SÉRULLAS.

LES auteurs, en parlant des propriétés du chlorate de potasse, s'expriment ainsi : *il fond entre* 300 *et* 400 *degrés*; *la température étant portée au rouge*, *tout l'oxigène se dégage et il ne reste que du chlorure.*

Mais en examinant la formation de l'oxichlorate de potasse par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de cette base (Stadion); en examinant également la formation de l'acide oxichlorique par la simple ébullition de l'acide chlorique concentré (Sérullas), on voit que les phénomènes auxquels l'action donne lieu sont les mêmes dans les deux circonstances. Dans le premier cas, dégagement d'oxide de chlore ; dans le second, dégagement de chlore et d'oxigène ; et dans tous les deux, accumulation d'une portion d'oxigène sur la partie de l'acide chlorique non décomposée.

(1) Je n'ai pas cru devoir adopter, pour les deux acides connus de chlore et d'oxigène, les noms de chloreux et de chlorique, au lieu de chlorique et d'oxichlorique, quoiqu'un changement me semble nécessaire; mais il faut attendre, pour éviter tout équivoque, que les deux autres composés de chlore et d'oxigène soient mieux déterminés qu'ils ne le sont.

Cette similitude des phénomènes qui se manifestent dans la production de l'oxichlorate de potasse, et dans celle de l'acide oxichlorique, m'a conduit à penser que l'action simple d'une température élevée, maintenue dans certaines limites, devait faire subir au chlorate de potasse un changement semblable aux précédens, c'est-à-dire le faire passer à l'état d'oxichlorate par le transport d'une partie de l'oxigène sur du chlorate indécomposé.

Déjà, depuis long-temps, j'avais fait l'observation que la décomposition du chlorate de potasse par le feu, lorsqu'elle était incomplète (du moins c'est ainsi que je la considérais quand elle se trouvait arrêtée par quelque événement de laboratoire) laissait un résidu salin peu soluble, difficile à enlever, même avec l'eau chaude, des tubes où s'étaient faites les expériences. J'attribuais cette difficulté, bien que j'en fusse frappé, à la cohésion que le chlorate indécomposé avait acquise par la fusion que je ne supposais pas avoir changé sa nature. J'étais d'autant moins porté à chercher une autre cause qu'il ne me paraissait pas probable que depuis si long-temps qu'on décompose du chlorate de potasse par la chaleur, les premiers chimistes, en annonçant que dans cette décomposition il ne reste, en dernier résultat, que du chlorure, eussent négligé de s'assurer de ce qui se passait, et d'examiner les changemens que pouvait amener la chaleur à différentes époques de l'opération. J'en serais resté là moi-même sans mes dernières recherches sur l'acide oxichlorique; en me présentant plus clairement ces différens faits, elles m'ont mis à même d'établir un parallèle exact dans les trois circonstances :

1°. Par l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse, à une basse température, dégagement de chlore et d'oxigène, sous forme d'oxide de chlore; formation d'un oxichlorate.

2°. Par l'ébullition de l'acide chlorique concentré, dégagement de chlore et d'oxigène non combinés (l'élévation de température rend raison de cette différence); production d'acide oxichlorique.

3°. Par la simple action de la chaleur sur le chlorate de potasse, dégagement d'oxigène seulement, le chlore étant retenu par le potassium; formation d'oxichlorate.

En effet, quand on chauffe dans un tube de verre ou un creuset de porcelaine du chlorate de potasse, il entre en fusion, comme on sait; il bout et de l'oxigène se dégage. Lorsque la chaleur est ménagée, et après un certain temps d'ébullition, la masse s'épaissit et il arrive un moment où le dégagement d'oxigène ne s'opère qu'en élevant davantage la température; si alors on arrête l'opération, qu'on dissolve et qu'on filtre chaude la dissolution assez étendue, on a, par le refroidissement, une grande quantité d'oxichlorate en petits cristaux brillans. J'ai obtenu, en oxichlorate bien cristallisé et très-pur, un peu moins de la moitié du poids du chlorate employé; 40 grammes ont produit 17g,5; ce qui peut varier sans doute, ou parce que la décomposition serait poussée trop loin, ou parce qu'elle serait plus ou moins incomplète. Mais, au moyen de l'essai indiqué plus bas, on doit arriver extrêmement près, et je pense qu'on peut obtenir la moitié au moins, parce que dans ces 17g,5 ne se trouve point comprise la quantité qu'est susceptible de retenir le liquide où reste en dissolution le chlorure, lequel liquide, dans ce cas-ci, était du poids de 300

grammes qui, à un soixantième, donnerait 5 grammes, mais qu'on peut réduire un peu, vu la présence du chlorure qui doit diminuer d'autant la faculté dissolvante de l'eau.

La quantité de chlore et d'oxigène dégagée dans la transformation de l'acide chlorique en acide oxichlorique est dans les proportions de l'oxide de chlore; ce qui semble venir à l'appui de la composition de l'acide oxichlorique qui, s'il n'y avait pas un excédant de perte en oxigène, la constituerait à 1 atome de chlore et 5 atomes d'oxigène, au lieu de 2 atomes de chlore et 7 d'oxigène qu'on l'a trouvée.

Stadion a fixé à 200 degrés le terme où commence à se décomposer l'oxichlorate de potasse; c'est une erreur reproduite par ceux qui ont décrit ce sel. Je n'ai pu obtenir sa décomposition au degré de l'ébullition du mercure, conséquemment de 350 à 360 degrés; il exige une température supérieure à 400 degrés. Voici l'expérience d'après laquelle j'ai tiré cette conséquence.

Deux tubes contenant, l'un 1 gramme d'oxichlorate de potasse, et l'autre 1 gramme de chlorate de la même base (celui-ci ne se décompose pas non plus au degré du mercure bouillant), ont été plongés et assujétis dans un même bain d'alliage fusible; chauffé graduellement, le chlorate de potasse s'est décomposé le premier, et la décomposition de l'oxichlorate n'a commencé que trois minutes après; le feu étant assez fort, j'ai lieu de croire que la différence qui existe entre le point de décomposition du chlorate et celui de l'oxichlorate est encore assez grande.

Je n'étais pas en mesure de prendre la température du bain avec des tubes à air; mais cette expérience suffit pour montrer que par la fusion et l'ébullition du chlorate

de potasse, on peut facilement le transformer en oxichlorate, et s'arrêter, à très-peu près, au point où la chaleur continuée décomposerait ce dernier.

On s'assure du moment où tout le chlorate est transformé en oxichlorate, en plongeant de temps en temps, vers la fin, une tige métallique, une spatule de platine, dans la masse en fusion, pour en extraire une petite quantité qu'on pulvérise dans un verre de montre, et sur laquelle on verse quelques gouttes d'acide hydrochlorique concentré; elle doit rester incolore; si elle jaunit, et selon l'intensité de la couleur, on juge du plus ou moins de chlorate qui peut encore y exister. Il est donc très-aisé avec un peu d'attention de saisir le point convenable.

Mais quand la masse est un peu considérable, cette épreuve ne peut servir que comme une indication approximative; et il ne faut pas attendre, pour arrêter l'opération, que l'acide hydrochlorique cesse de jaunir la portion qu'on essaie, parce que la chaleur n'étant pas égale sur tous les points de la masse pâteuse, on s'exposerait, en continuant, à décomposer une grande partie de l'oxichlorate formé. Il vaut mieux arrêter un peu plutôt, sauf, après avoir obtenu la cristallisation de l'oxichlorate, à reprendre dans l'eau mère, par une évaporation convenable, le chlorate non décomposé qu'on sépare ainsi du chlorure pour l'employer à une nouvelle opération.

L'acide oxichlorique (ainsi que sa combinaison avec l'argent et avec la baryte) ne pouvant manquer de devenir d'un emploi fréquent par l'application que j'en ai faite à la séparation de la soude et de la potasse, et par les usages qu'il est susceptible de recevoir pour la sépa-

ration d'autres substances dans plusieurs cas d'analyse, il est utile, je crois, de publier tous les moyens qui peuvent mettre abondamment entre les mains des chimistes cet acide jusqu'ici si rare, afin qu'ils puissent donner la préférence à celui de ces moyens que la circonstance leur offrirait comme plus commode à exécuter.

L'oxichlorate de potasse pouvant désormais être facilement obtenu par l'action de la chaleur sur le chlorate de potasse, il servira très-bien à la préparation de l'acide oxichlorique. L'oxichlorate de potasse contient sur 100 parties 65,725 d'acide réel.

Il suffit, car j'en ai fait l'essai avec succès, de mettre en ébullition de l'oxichlorate de potasse avec de l'acide hydro-fluorique silicé, comme cela se pratique dans d'autres cas connus, évaporer en grande partie, afin d'obtenir, par le refroidissement, le plus qu'on peut, la précipitation de la gelée de fluosilicate de potasse, filtrer et évaporer jusqu'à un certain point, laisser refroidir et filtrer de nouveau; après concentration dans une capsule, on distille dans une petite cornue, comme je l'ai indiqué dans l'autre procédé.

ANALYSE *des séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du lundi 7 mars 1831.

M. Auguste Comte réclame contre l'omission de son nom sur la liste présentée à l'Académie par la section de géométrie pour la chaire de l'École Polytechnique. Les membres de la section donnent des explications à ce sujet.

M. Sandras demande à être envoyé en Russie. Sa lettre sera remise à la commission du cholera-morbus.

M. Cazenave adresse un travail et des instrumens de lithotritie pour le prix Monthyon de cette année. Sa lettre est renvoyée à la commission. Une décision semblable est prise sur la demande de M. Colombat, relative à son Mémoire sur la mérotropie.

Un Mémoire manuscrit intitulé : *Note sur une théorie générale et nouvelle des surfaces courbes*, est renvoyé à l'examen de MM. Lacroix et Poisson.

Une lettre de M. Leymerie, sur le cholera-morbus, est renvoyée à la commission chargée de cet objet.

M. Arago communique de la part de M. Valz, de Nîmes, présent à la séance, les élémens de la nouvelle comète.

Passage au périhélie 1830.

27 décembre, 19 h. 55′ t. m. de Paris, compté de minuit.

Distance périhélie...........	0,13176
Longitude du périhélie......	310°, 9′
Nœud.....................	337°,41′
Inclinaison.................	43°,40′
Mouvement................	rétrograde.

M. Coraboeuf adresse un Mémoire sur les opérations géodésiques exécutées dans les Pyrénées.

Le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à nommer quatre de ses membres, pris dans les sections d'histoire naturelle, pour participer au jugement du concours de la chaire d'histoire naturelle médicale, vacante à la Faculté de Médecine, qui doit s'ouvrir le 4 avril prochain. D'après diverses observations présen-

tées par M. Gay-Lussac, l'Académie arrête que cet objet sera discuté en comité secret.

L'Académie ordonne le dépôt au secrétariat d'un paquet cacheté, envoyé par M. Voisot de Châtillon-sur-Seine, Côte-d'Or, et intitulé : *Note sur les machines à vapeur.*

M. Moreau de Jonnès lit un Mémoire sur le cholera-morbus, en réponse à ceux qui ont été envoyés de Moscou, et d'après lesquels cette maladie ne serait pas contagieuse.

L'Académie va au scrutin pour l'élection d'un candidat à la chaire de géométrie de l'École Polytechnique. Sur 44 votans, M. Navier réunit 33 voix ; M. Coriolis, 9 ; M. Duhamel, 1 : il y avait un billet blanc.

L'Académie renvoie à la Commission du cholera-morbus la proposition de M. Fabien Pillet, de faire publier un journal sur cette maladie.

MM. Boyer et Magendie font un Rapport avantageux sur le Mémoire de M. Bennati, relatif aux affections de l'appareil vocal.

L'Académie va au scrutin pour la nomination d'un candidat à la chaire de physique de l'École Polytechnique.

Sur 43 votans, M. Pouillet réunit 35 voix ; M. Despretz, 4 ; M. Babinet, 3 ; M. de Montferrand, 1. M. Pouillet sera présenté au ministre.

Sur la demande d'un membre, l'Académie renvoie à la séance prochaine la nomination de la commission qui doit présenter des candidats pour la chaire de géodésie de la même école.

M. Lassis lit une Note sur le cholera-morbus. Elle est renvoyée à la Commission.

L'Académie se forme en comité secret. Sur la lecture de la lettre du Ministre de l'Instruction publique, et d'après les observations de plusieurs de ses membres, l'Académie arrête qu'une Commission composée de MM. Biot, Geoffroy Saint-Hilaire, Arago, Serres et Blainville, présentera en comité secret, dans la séance prochaine, des observations sur la manière dont l'Académie est appelée à prendre part au jugement des concours. La séance est levée à 5 heures.

Séance du lundi 14 mars.

MM. Verdé Delisle et Cottereau déposent un paquet cacheté, contenant des Recherches sur l'emploï thérapeutique de l'iodure de plomb.

M. Lamare Picquot demande que l'Académie fasse examiner les productions naturelles qu'il a rapportées de ses voyages dans l'Inde.

M. Tremblay, professeur de mathématiques à Beauvais, adresse quelques Remarques sur les noms qu'on a proposé de donner aux nouvelles pièces d'or de 100, de 50 et de 10 francs. La lettre de M. Tremblay sera lue dans une des prochaines séances.

Au moment de partir pour l'Allemagne, MM. Legallois et Brière de Boismont demandent à l'Académie de leur donner des instructions détaillées sur les objets qui devront plus particulièrement les occuper. Cette lettre est renvoyée à la Commission du cholera-morbus.

M. le Secrétaire perpétuel Fuss écrit que l'Académie de Saint-Pétersbourg, pour répondre aux désirs de l'Académie des Sciences de Paris, concernant le cholera-

morbus, s'est adressée au ministère de l'intérieur russe, et l'a prié de lui communiquer tous les renseignemens officiels qu'il a recueillis.

M. Lassis adresse quelques Réflexions au sujet de sa dernière lecture.

M. Barbier envoie de nouveaux tableaux de typographie confidentielle.

On présente un Mémoire de M. Armand Barbé, sur l'impulsion qui provoque la saillie des germes radicaux.

M. Magendie annonce, d'après une lettre qu'il a reçue de Moscou, que le cholera-morbus y a totalement cessé.

M. Sérullas communique de nouvelles Observations sur l'acide perchlorique qu'il vient d'obtenir à l'état concret et cristallin.

M. Girard, au nom d'une Commission, fait un Rapport sur un Mémoire de M. Frère de Montizon, concernant des rapports à établir entre les dimensions des pièces de monnaie et les subdivisions du mètre.

L'Académie procède au scrutin pour la nomination de cinq commissaires, qui présenteront des candidats à la chaire de géodésie vacante à l'Ecole Polytechnique. MM. Lacroix, Puissant, Legendre, Arago et Mathieu, réunissent la majorité des suffrages.

On lit un Mémoire de M. Ferrand de Missole, sur les effets fébrifuges de la salicine.

L'Académie se forme en comité secret. Après une discussion approfondie au sujet du mode d'intervention qu'un réglement universitaire attribue à l'Académie dans le choix de certains professeurs de l'École de Médecine, on arrête que la lettre présentée par la Commission sera adressée à M. le Ministre de l'Instruction publique.

Séance du lundi 21 mars.

M. l'ambassadeur de Russie fait passer de la part du ministère impérial russe un ouvrage russe publié par le le Conseil sanitaire de l'empire sur le cholera-morbus et un Mémoire en français, en date du 10 janvier, sur le même sujet.

M. Marin d'Arbel envoie de Moscou un Mémoire de M. de Zoubkoff sur le cholera; une Réponse de M. Jœhnichen à M. de Loder au sujet de cette épidémie; un Écrit latin de MM. Jœhnichen et Marcus, intitulé: *Animadversiones anatomico pathologico de cholerâ-morbo mosque grassante*. M. d'Arbel accompagne ces écrits de ses propres réflexions. Le tout est envoyé à la Commission chargée de faire un Rapport sur le cholera-morbus.

M. Dutrochet adresse des Observations sur le Rapport qui a été fait à l'Académie sur la Circulation dans les plantes laiteuses, annoncée par M. Schultz, et qui, selon M. Dutrochet, n'est qu'une illusion d'optique. Il assure qu'on observe un phénomène tout semblable dans les vaisseaux de l'oreille d'une souris lorsqu'on la soumet au microscope, à la lumière solaire.

Cette Lettre est renvoyée à la Commission qui a fait le Rapport sur le Mémoire de M. Schultz.

M. Girou de Buzareingue déclare qu'il retire en ce moment du concours, pour le prix de physiologie de Monthyon, son ouvrage intitulé : *De la Génération*.

L'Académie reçoit un manuscrit intitulé : *Recherches sur l'Ostéologie et la Myologie des Batraciens*, pour le prix de M. Alhumbert. Il sera déposé au secrétariat jusqu'au moment où le terme du concours sera arrivé.

M. Dupetit-Thouars demande que le Mémoire de M. Barbé, sur l'impulsion qui provoque la saillie des germes radicaux adventifs et sur quelques autres points de physique végétale, soit lu à l'Académie.

OURS.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	DU CIEL à midi.	à midi.
1	756,14	+ 5,0	80	756,75	+ 7,7	60	756,63	+ 8,7	49	753,45	+ 3,7	68	+ 9,0	+ 1,7	Nuageux.	O.
2	757,13	+ 5,8	80	756,40	+11,0	82	755,70	+12,0	78	755,32	+10,5	84	+12,0	+ 3,5	Couvert.	O.
3	754,10	+12,5	80	754,22	+14,0	66	753,00	+13,1	71	754,17	+11,2	80	+14,0	+11,2	Couvert.	O. fort
4	751,83	+10,1	84	753,40	+12,5	78	754,64	+12,3	78	757,90	+ 9,5	82	+12,8	+ 9,5	Couvert.	O S. O
5	756,95	+ 9,5	82	756,55	+11,2	78	753,90	+10,4	78	750,68	+ 9,5	84	+11,2	+ 7,7	Couvert.	S.
6	744,60	+11,3	80	743,78	+13,3	78	743,27	+13,3	78	747,02	+10,3	80	+13,3	+ 9,3	Couvert.	S. O. très-fort.
7	753,14	+10,7	77	753,10	+13,2	69	753,00	+ 9,5	72	754,94	+ 8,1	84	+13,2	+ 8,1	Couvert.	S. O.
8	754,48	+ 9,8	81	753,50	+11,8	71	752,03	+11,8	76	750,48	+ 9,5	84	+12,6	+ 7,7	Couvert.	S.
9	750,08	+10,2	80	750,00	+11,4	65	749,73	+11,2	67	750,74	+ 6,8	80	+11,4	+ 6,7	Nuageux.	S. C.
10	755,50	+ 6,3	81	756,80	+ 9,3	75	757,16	+10,5	65	758,95	+ 4,8	84	+10,5	+ 4,0	Quelq. pet. éclairc.	N.
11	756,90	+ 6,5	80	754,24	+ 9,7	78	752,60	+10,5	83	754,17	+ 8,9	86	+10,5	+ 4,1	Couvert	S. fort
12	759,20	+ 8,8	75	758,33	+11,5	62	756,63	+12,4	58	753,00	+ 9,3	75	+12,4	+ 4,0	Quelques éclaircies.	S O
13	755,82	+10,2	71	756,42	+12,5	58	755,16	+12,4	51	753,90	+ 7,1	68	+12,5	+ 7,1	Serein.	O. S. O
14	754,08	+ 9,8	74	754,20	+12,3	61	753,78	+12,5	50	755,17	+ 6,8	70	+12,5	+ 6,8	Couvert	O.
15	757,70	+ 9,0	78	75-,83	+12,2	65	757,50	+12,2	60	755,10	+ 8,7	78	+12,2	+ 5,0	Eclaircies.	O. S. O. fort.
16	752,50	+12,5	85	754,03	+13,8	85	754,92	+14,3	84	756,90	+13,0	86	+14,3	+10,8	Couvert.	O.
17	758,62	+13,5	80	758,82	+15,0	76	758,66	+14,5	75	759,55	+10,5	78	+15,0	+10,5	Couvert.	O. S O.
18	761,92	+10,3	75	761,67	+11,0	60	761,17	+11,8	50	762,82	+ 6,5	58	+12,0	+ 6,5	Très-nuageux.	N. O.
19	763,13	+ 7,0	78	762,52	+10,6	49	761,63	+11,7	46	761,50	+ 6,7	58	+11,7	+ 2,5	Très-voilé.	N. O.
20	761,40	+ 9,4	71	760,56	+12,5	50	759,35	+11,8	47	758,86	+ 9,5	57	+12,5	+ 3,3	Légèrement couvert.	N. O.
21	758,65	+ 7,5	78	758,10	+10,0	80	757,90	+10,7	80	758,90	+ 9,0	84	+10,7	+ 6,7	Pluie.	N. O
22	761,20	+ 8,8	76	761,18	+ 9,8	53	760,92	+ 9,3	48	762,18	+ 5,3	53	+ 9,8	+ 5,3	Très-nuageux.	E. S E.
23	762,23	+ 3,5	53	761,56	+ 4,5	50	759,82	+ 5,0	50	758,63	+ 2,7	56	+ 5,0	+ 1,0	Eclaircies.	E. fort.
24	752,80	+ 2,5	75	751,08	+ 3,0	70	749,38	+ 3,3	60	748,06	+ 2,0	66	+ 3,3	+ 0,3	Couvert	N. E.
25	746,48	+ 7,5	76	745,70	+11,9	68	744,35	+15,0	57	742,66	+11,5	75	+15,0	+ 3,5	Quelques nuages	S. E.
26	744,08	+13,3	78	744,70	+16,0	78	746,97	+15,3	75	751,64	+12,0	85	+16,5	+ 9,3	Couvert.	S fort.
27	755,30	+11,2	84	755,28	+15,5	65	754,82	+14,0	65	755,27	+11,2	84	+15,5	+ 9,5	Couvert.	E.
28	755,87	+12,3	83	755,75	+16,5	66	754,73	+17,6	53	756,30	+13,0	85	+18,0	+ 9,7	Couvert.	E. N. E
29	757,57	+10,2	84	757,83	+10,2	74	757,50	+10,7	82	758,00	+ 7,2	82	+10,7	+ 7,2	Couvert.	N E.
30	759,60	+ 5,0	82	759,96	+ 6,8	80	759,70	+ 6,8	78	760,23	+ 4,3	80	+ 6,8	+ 4,3	Couvert.	N. N. E fort.
31	761,00	+ 6,0	76	760,97	+ 8,7	66	760,92	+10,7	60	762,83	+ 6,5	58	+11,2	+ 2,2	Quelques éclaircies.	N. très-fort.
1	753,40	+ 9,1	80	753,45	+11,5	72	752,91	+11,3	71	753,86	+ 8,4	81	+12,0	+ 6,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	758,13	+ 9,7	77	757,87	+12,1	64	757,14	+12,4	69	757,10	+ 8,7	71	+12,6	+ 6,1	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 4,630
3	755,89	+ 8,0	77	755,65	+10,2	69	755,18	+10,8	64	755,88	+ 7,7	73	+11,6	+ 5,4	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse 3,880
	755,89	+ 8,9	78	755,65	+11,3	68	755,11	+11,5	65	755,62	+ 8,2	75	+12,1	+ 6,1	Moyennes du mois,	+ 9,1.

SUITE.

Considérations *générales sur les changemens qui s'opèrent dans l'état électrique des corps, par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques, et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes.*

Par M. Becquerel.

Chapitre III. *Des phénomènes thermo-électriques produits dans les circuits fermés, composés d'un seul métal ou de deux métaux différens.*

Dans un précédent Mémoire, j'ai donné des développemens assez étendus sur les phénomènes thermo-électriques et sur les causes probables de leur production. J'ai montré qu'en admettant que le pouvoir rayonnant de chaque métal concourût à l'effet général, il était possible de déterminer le pouvoir thermo-électrique de ce métal. Sans abandonner ce principe, que je crois toujours exact, je vais indiquer maintenant les autres causes qui exercent une influence sur les phénomènes : c'est en accumulant les conjectures, coordonnant les faits qui ont des rapports ensemble, que l'on parvient à remonter aux véritables causes. Le multiplicateur est employé avec avantage, comme on sait, pour observer les effets électriques de contact dans les métaux, quand on fait varier leur température. J'ai montré, il y a quelques années,

que si l'on élève la température de l'un des bouts d'un fil de métal, et qu'on le porte sur l'autre à la température ordinaire, il en résulte un courant électrique dont la direction et l'intensité dépendent de circonstances que je n'avais pu alors déterminer qu'imparfaitement, et qui sont relatives aux causes qui dérangent l'équilibre des deux électricités dans les corps.

Dans un circuit fermé composé d'un seul métal dont toutes les parties sont homogènes, si l'on élève la température d'un point quelconque, comme la chaleur se propage également à droite et à gauche de ce point, il ne doit en résulter aucun dérangement dans l'équilibre des forces électriques. Avec un fil de cuivre parfaitement décapé, si l'on élève la température de l'un de ses bouts en portant le foyer de chaleur à une certaine distance de ce bout pour ne pas oxider sensiblement sa surface, et qu'on le pose sur celui qui est à la température ordinaire, le courant sera à peine sensible ; mais si l'on fait oxider préalablement, c'est-à-dire avant le contact, les surfaces des deux bouts, ou seulement la surface d'un seul, de manière à interposer un corps étranger entre la partie chaude et la partie froide, le courant sera alors bien marqué et ira de la partie chaude à la partie froide. L'application d'une couche excessivement mince de mercure, d'étain, d'or ou d'argent sur la surface de l'un des bouts du fil de cuivre suffit pour produire le même effet que la couche d'oxide. Dans le premier cas, celui où les deux surfaces sont très-nettes, le cuivre étant bon conducteur, la solution de continuité n'oppose qu'un très-faible obstacle au passage de la chaleur de la partie chaude dans la partie froide, de sorte que l'on peut con-

sidérer sa propagation comme sensiblement la même à droite et à gauche de la solution de continuité; dès lors le courant doit avoir une très-faible intensité. Dans le deuxième cas, l'interposition d'un corps étranger modifie nécessairement la propagation de la chaleur, qui ne se fait plus symétriquement, puisque l'obstacle placé entre la partie froide et la partie chaude arrête une petite portion de la chaleur; c'est le cas où l'équilibre des forces électriques est dérangé. L'or et l'argent séparément donnent des résultats à peu près semblables à ceux du cuivre, quand ces deux métaux sont purs et que les surfaces sont nettes; mais dès l'instant qu'ils renferment de l'alliage, le courant va alors du chaud au froid comme dans le fil de cuivre recouvert d'oxide. Il est probable que lorsqu'on chauffe un de ces deux métaux, l'alliage s'oxidant à la surface, produit l'obstacle qui dérange la propagation de la chaleur. On ne doit pas attribuer à l'action chimique, c'est-à-dire à l'oxidation qui a lieu pendant qu'on chauffe le métal, les effets dont on vient de parler; car ils se manifestent encore lorsque les surfaces sont recouvertes d'oxide et que l'action de l'air sur le métal ne peut plus par conséquent avoir lieu. Au surplus, ils sont encore les mêmes lorsqu'on opère dans de l'huile privée d'air et d'eau, ou tout autre liquide incapable d'agir chimiquement sur les métaux. Le zinc, le fer et l'antimoine, comme l'a observé M. Nobili (Biblioth. universelle de Genève, t. XXXVII, p. 118), produisent des effets inverses, c'est-à-dire que les courans vont du froid au chaud. Quelle est donc la cause de ce changement? Est-ce le résultat d'une action chimique ou celui de modifications que la chaleur aurait fait éprouver aux

propriétés électriques de ces métaux ? L'expérience va nous aider à résoudre cette question, ou du moins à l'éclairer ; car sa solution complète, qui jeterait un grand jour sur les phénomènes thermo-électriques, me paraît difficile. En opérant encore dans l'huile, c'est-à-dire maintenant l'un des bouts de la lame du métal dans ce liquide privé d'eau et d'air, élevant sa température, puis posant sur ce bout l'autre environné également d'huile, à la température ordinaire pour empêcher l'action de l'air, le courant va encore du froid au chaud ; l'action de l'air ne peut donc être ici la cause du phénomène. Je ferai remarquer en outre que la couche d'oxide qui recouvre ces métaux est l'obstacle auquel est dû la séparation des deux électricités. Nous allons examiner l'effet de la seconde cause signalée plus haut.

Le plomb et l'étain donnent des résultats variables qu'il est souvent difficile d'apprécier. Il paraît que dans un circuit d'un seul métal, lorsqu'il se trouve dans l'intérieur de la masse des corps étrangers qui tendent à modifier la propagation de la chaleur, les deux électricités se séparent à l'endroit où ces corps sont placés. C'est ainsi que le fer ordinaire, qui renferme du carbone, produit souvent un courant quand on élève la température de certains points du circuit.

Les notions que j'ai données sur les pouvoirs thermo-électriques des métaux vont nous servir à interpréter la formation des courans dans les circuits composés d'un seul métal. Prenons d'abord les métaux connus sous le nom d'électro-négatifs, tels que le platine, l'or, l'argent et le cuivre. En partant du principe que la chaleur

exalte le pouvoir électro-négatif de ces métaux, c'est-à-dire la faculté de conserver l'électricité négative quand ils sont en contact avec d'autres corps, il s'ensuit que lorsqu'on pose l'extrémité chaude sur l'extrémité froide, les deux surfaces étant séparées par une couche d'oxide ou autre obstacle conducteur, il se produit un courant qui va de la première à la seconde. Avec les métaux électro-positifs, comme la chaleur diminue probablement leur tendance positive avant de les rendre négatifs, les courans vont en sens inverse.

Dans les circuits formés de deux métaux, la question devient composée et présente plus de difficultés. Je rapporterai d'abord une expérience propre à faire concevoir ce qui s'y passe quand on fait varier la température. Dans le circuit disposé comme l'indique la fig. 3, on a adopté un arrangement tel que le cuivre et le fer sont en contact immédiatement au point *a*, et partout ailleurs ils sont séparés aux soudures *b* et *c*, *d* et *e*, *f* et *g* par des fils de platine, d'or et d'étain. On commence par porter la soudure *a* à 50°, tandis qu'on maintient à zéro toutes les autres ; on observe l'intensité du courant, puis on porte à 50° successivement les soudures *b* et *c*, *d* et *e*, *f* et *g*, en maintenant toutes les autres à zéro. On trouve que les courans obtenus dans ces diverses expériences ont la même intensité que le premier ; on en conclut rigoureusement que lorsque le cuivre et le fer sont immédiatement en contact, ou séparés par un métal quelconque, bon ou mauvais conducteur, l'effet est toujours le même. Ainsi les courans, comme on pouvait le prévoir d'après les considérations précédentes et celles que j'ai exposées dans un autre Mémoire sur les phénomènes thermo-élec-

triques, résultent non des actions qui ont lieu au contact des deux métaux, mais bien de celles qui se manifestent à l'extrémité de chaque fil, en raison de la température qu'elle possède, et quel que soit le métal interposé entre eux. Les effets seront dirigés en sens inverse, ou iront dans le même sens, selon que chaque courant partiel cheminera du chaud au froid ou du froid au chaud. Pour mieux développer ma pensée, je vais indiquer d'une manière simple comment le phénomène doit se passer. Supposons un circuit fermé, composé de deux métaux, fer et platine, soudés en *c* et *c'*, on élève la température de la soudure *c*. D'après l'expérience rapportée plus haut, l'effet est le même dans le fer que si le circuit était composé d'un seul fil de fer, et que le point *c* fût immédiatement en contact avec le point *c'*. Pareillement l'effet produit dans le platine est le même que si le circuit était tout en platine, et que *c* fût en contact avec *c'*. On suppose ici que l'on ait disposé les deux circuits pour que la conductibilité électrique fût la même dans chacun d'eux. Si l'on ne considère que le platine, on a un courant qui va du chaud au froid, en suivant la direction *c* a *c'*; si l'on n'a égard qu'au fer, dont l'effet est inverse de celui du platine, son courant ira du froid au chaud, et sera dirigé par conséquent dans le même sens que le premier, ces deux courans s'ajouteront nécessairement; c'est probablement la cause pour laquelle le fer et l'antimoine sont si électro-positifs avec d'autres métaux par la chaleur. Voilà ce qui se passe dans les circuits fermés dont les soudures n'ont pas la même température; mais se produit-il aussi des effets analogues quand on ouvre le circuit? Que l'on prenne, par exemple, un fil composé

de deux autres, or et platine, soudés par un de leurs bouts; que l'on mette un des bouts en communication avec un excellent condensateur, en tenant l'autre entre les doigts, et qu'on élève la température des points de jonction, on n'a qu'un effet de tension excessivement faible, attendu qu'il n'est que la différence de ceux produits dans chaque métal en raison de la différence de température. Ce court exposé nous indique que les phénomènes thermo-électriques sont essentiellement distincts de ceux que l'on attribue au contact, puisqu'ils se produisent encore quand les deux métaux ne sont pas en contact, et qu'ils sont indépendans de toute action chimique.

La direction et l'intensité du courant dépendent de la température des points de jonction, comme on devait s'y attendre, et non de celle des parties adjacentes. Ainsi, dans un circuit *abc* composé de deux lames *ab* et *bc* de fer et de cuivre, soudés en *b* et *a*, si l'on porte le foyer de chaleur à droite ou à gauche du point *b*, pour que ce soit tantôt l'un des métaux, tantôt l'autre qui ait le plus de chaleur, le courant suit toujours la direction *bac*, et son intensité dépend seulement de la température des points de jonction *b*. Pour le prouver, on se sert comme de thermomètre d'un couple formé de deux fils très-fins de platine et d'or, dont les bouts libres sont fixés chacun à l'une des extrémités du fil d'un galvanomètre qui porte dans sa partie supérieure un cercle divisé. Une table construite préalablement indique pour chaque degré de température des points de jonction, platine et or, la déviation de l'aiguille aimantée.. Cet appareil accuse de très-faibles changemens de température. Veut-on connaître la tem-

pérature d'une tranche quelconque du circuit *abc*, on place sur cette tranche transversalement les points de jonction platine et or, qui ne tardent pas à se mettre en équilibre de température avec elle, l'aiguille aimantée indique aussitôt cette température. Les fils de platine et d'or ont des dimensions si petites par rapport à celles des lames de fer et de cuivre que la température de ces dernières n'est pas sensiblement diminuée par leur contact avec eux. Aussitôt que cette température est déterminée, on cherche quelle est l'intensité du courant produit dans les lames, on trouve qu'elle correspond à celui que l'on obtient quand on porte la soudure et les points adjacens à la température indiquée par le circuit or et platine. Je n'indiquerai pas ici la marche que suivent les effets thermo-électriques dans les circuits métalliques dont on fait varier la température de chaque soudure, parce que je les ai fait connaître suffisamment dans un autre Mémoire. Ces effets croissent généralement proportionnellement à la température. Pour que l'on puisse saisir immédiatement les rapports qui existent entre les pouvoirs électriques des métaux, je rapporterai les résultats obtenus dans un circuit composé de lames de tous ces métaux. J'ai adopté cette disposition pour que dans les diverses expériences, la conductibilité électrique fût constamment la même.

DÉSIGNATIONS des soudures.	TEMPÉRATURE de la soudure soumise à l'expérience, l'autre étant à zéro.	DÉVIATIONS de l'aiguille aimantée.	INTENSITÉS du courant électrique.
+ − Fer platine...	20	39	36,07
+ − Fer étain....	20	36,50	31,24
+ − Fer cuivre...	20	34,50	27,96
+ − Zinc cuivre..	20	2	1
+ − Argent or....	20	1	0,50
+ − Cuivre étain..	20	7	3,50
+ − Fer argent...	20	33	26,20
+ − Argent cuivre.	20	4	2

D'après les expériences précédentes, toutes les fois que dans un circuit métallique composé de deux métaux différens la température des deux soudures est la même, il y a absence de courant; mais la réciproque n'est pas toujours vraie, il peut y avoir absence de courant, sans qu'il y ait égalité de température entre les deux soudures. J'en avais déjà donné la preuve pour le circuit fer et cuivre; ces deux métaux ne sont pas les seuls qui jouissent de cette propriété, comme on peut le voir par les résultats consignés dans le tableau suivant.

DÉSIGNATION du circuit.	TEMPÉRATURE d'une des soudures, l'autre étant à zéro.	DÉVIATIONS.	INTENSITÉS du courant.
+ − Fer cuivre.	50	10	72,50
	100	20	120
	150	25	145
	200	27,50	158
	250	28,50	163,50
	300	29	166,20
+ − Argent zinc.	0	0	
	20	2	
	39	4	
	58	6	
	80	8	
	120	10	
	160	8	
	187	6	
	207	4	
	215	2	
	225	0	
+ − Zinc argent.	225	0	
	236	2	
	247	4	
	253	6	
	262	8	
	270	10	
	281	12	
	300	14	
	290	12	
	282	10	
	»	8	
	265	6	
	258	4	
	250	2	
	240	0	

− + Or, zinc. à 70°, la déviation est d'environ 2°; mais, en continuant à élever la température, la déviation diminue, et, à 150°, elle est nulle; alors elle recommence dans un autre sens.

+ − Or, zinc.	150	0
	180	2
	195	4
	210	6
	220	8
	240	10
	255	12
	2-5	14

Des résultats consignés dans le tableau précédent, on tire les conséquences suivantes :

1°. Que dans un circuit fer et cuivre, l'une des températures étant à zéro, et l'autre croissant depuis zéro jusqu'à 300°, l'intensité du courant ne croît pas proportionnellement à la température, à 300° l'accroissement est à peine sensible ; si l'on continue à élever la température, le courant devient stationnaire, commence à décroître, et finit par changer de direction quand la température est rouge sombre. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXI, p. 385.)

2°. Le zinc avec l'or et l'argent donnent lieu à des effets particuliers. L'argent est d'abord positif ; le courant augmente d'intensité jusqu'à 120°, diminue, et devient nul pour se reproduire en sens inverse, c'est-à-dire que le zinc devient positif, et conserve cet état jusqu'à la fusion. Aussitôt que l'on cesse d'élever la température le courant diminue, et finit par reprendre sa première direction ; l'or se comporte à peu près de même que l'argent. Quelle est donc la cause de ce singulier changement? On ne peut guère l'attribuer qu'à des modifications dans l'état d'agrégation des molécules, et non à l'action de l'air, car il a également lieu quand la soudure plonge dans l'huile. Cette remarque nous servira plus tard à interpréter des faits qui se rapportent aux précédens. Au surplus, j'ai l'intention de revenir dans un autre Mémoire avec plus de détails sur ce phénomène pour la production duquel les masses paraissent avoir de l'influence. Les développemens que cette question exige pour être résolue ne peuvent être exposés ici. Je me borne seulement à indiquer le fait qui s'y rapporte.

Dans le contact de deux corps conducteurs, les effets électriques augmentent en intensité par l'influence des agens extérieurs, quand ceux-ci exercent dessus des actions chimiques, comme l'ont prouvé les recherches de M. de La Rive. Cette influence tend-elle aussi à modifier les courans thermo-électriques dans les circuits fermés? l'expérience prouve le contraire. Il suffit d'élever la température, au même degré, de l'une des soudures d'un circuit cuivre et fer, par exemple, qui plongent d'abord dans un liquide capable d'attaquer le zinc, tel qu'une dissolution légère de sel marin, puis dans de l'huile d'olive pure privée d'eau et d'air; dans les deux cas, les courans ont la même intensité. Cette expérience montre évidemment que lorsque l'on élève la température de l'une des soudures, l'effet électrique est dû uniquement à la différence des actions de la chaleur sur chaque soudure, c'est-à-dire à la différence des effets produits à l'extrémité de chacun des deux métaux en contact; car le courant est encore le même quand les deux métaux sont séparés par un métal quelconque.

En se bornant à mettre seulement en contact les deux métaux au lieu de les souder, il arrive quelquefois que les surfaces de contact éprouvent des altérations qui modifient les courans. Deux causes influent sur leur direction et leur intensité, la nature électro-chimique du métal et sa conductibilité : la première en fournissant plus ou moins d'électricité en raison de sa nature, et la seconde en influant sur le courant par la perte d'électricité qui s'opère dans le changement de conducteur. Si nous pouvions évaluer avec exactitude les effets de ces deux causes, nous aurions des données de la plus haute importance pour la théorie électro-chimique, car

nous pourrions déterminer les variations qu'éprouve le pouvoir électro-chimique d'un métal par l'action de la chaleur, et par suite son pouvoir électro-chimique propre; c'est le but où doivent tendre les travaux des physiciens qui veulent trouver les moyens de soumettre les affinités au calcul. L'ordre thermo-électrique des métaux ne peut servir à faire connaître leurs propriétés électro-chimiques, puisque les phénomènes sont dus à deux causes. Je crois néanmoins qu'il n'est pas inutile pour la science de présenter ici quelques rapports qui paraissent exister entre les facultés thermo-électriques des métaux et leur capacité pour la chaleur.

Ordre des métaux d'après leur chaleur spécifique.	*Ordre des métaux rangés suivant leurs propriétés thermo-électriques.*
Bismuth,	Bismuth,
Plomb,	Platine,
Or,	Plomb,
Platine,	Étain,
Étain,	Cuivre,
Argent,	Or,
Antimoine,	Argent,
Zinc,	Zinc,
Cuivre,	Fer,
Fer.	Antimoine.

L'ordre des métaux dans ces deux colonnes n'est pas le même; mais on ne peut s'empêcher de reconnaître que la chaleur spécifique doit avoir une certaine influence sur les phénomènes thermo-électriques, puisque les métaux les plus électro-négatifs sont ceux qui ont le moins de chaleur spécifique; quand on pense aux causes qui influent sur les résultats, on est étonné de trouver déjà

des rapports aussi rapprochés. Je tâcherai plus tard de faire connaître ces causes.

Chapitre IV. *Des effets électriques produits par des différences de température et par des actions chimiques dans des fils formés de deux métaux différens, dont les bouts libres sont superposés au lieu d'être soudés.*

Le platine est plus électro-négatif par la chaleur que le cuivre ; voyons ce qui arrive dans un fil composé de ces deux métaux soudés par un de leurs bouts, quand les deux bouts libres n'ont pas la même température à l'instant où on les superpose : à égalité de température, le platine, comme on sait, prend au cuivre l'électricité négative ; si le cuivre se trouve à la température rouge dans la flamme de réduction d'une lampe à alcool, le résultat est encore le même à l'instant où l'on applique dessus le platine à la température ordinaire. Il est inverse, au contraire, quand le cuivre est à la même température dans la flamme d'oxidation. Dans le premier cas, l'effet est semblable à celui qu'on obtient quand les deux métaux sont soudés, puisque les deux surfaces sont parfaitement décapées. Dans le second, on en a deux : l'effet thermo-électrique du platine et du cuivre par l'intermédiaire de son oxide, et l'effet électro-chimique produit par l'oxidation du cuivre, qui est inverse. D'après l'expérience, ce dernier doit l'emporter.

Quand on substitue le fer au cuivre, les effets sont toujours dirigés dans le même sens, soit que la température du fer soit portée au rouge dans la flamme de réduction ou dans celle d'oxidation.

En soumettant à l'expérience un circuit composé de deux fils fer et cuivre, on a déjà vu quelle était la marche des effets thermo-électriques, en faisant varier la température de l'une des soudures. Lorsque l'on porte la température de l'une des soudures un peu au-dessous du rouge naissant, le fer devient négatif, et conserve cet état en continuant à élever la température, soit que les points de jonction se trouvent dans la flamme d'oxidation ou dans celle de réduction. Les altérations qu'éprouvent le fer et le cuivre ne paraissent donc pas être ici la cause du changement dans le sens des effets électriques. Cette cause réside probablement dans la différence des pouvoirs électriques qu'acquièrent les deux métaux par l'action de la chaleur, pouvoirs qu'on ne peut pas encore déterminer rigoureusement, mais qui croissent inégalement dans chaque métal. L'expérience suivante tend à confirmer cette conjecture. Le cuivre se trouvant dans la flamme de réduction qui rend sa surface brillante, si l'on applique dessus une plaque de fer faisant partie du circuit et suffisamment grosse pour qu'elle ne s'échauffe pas immédiatement, et ne s'oxide par conséquent pas, le résultat est encore le même que dans le cas où la température du fer était portée au rouge dans la flamme de réduction ou dans celle d'oxidation. Le cuivre étant à la température rouge dans la flamme de réduction, son état électro-négatif devrait être plus exalté que celui du fer, qui est à la température ordinaire; l'effet cependant est inverse.

Cette difficulté est facile à lever : quand on met en contact les deux extrémités libres d'un fil composé de deux autres de métal différent, l'effet est toujours égal à

celui donné par la température des points de jonction, comme je l'ai démontré précédemment, et ne dépend nullement de celle des parties adjacentes. D'après cela, quand le fil de cuivre incandescent est en contact avec la lame de fer, l'effet électrique doit être le même que si la surface de contact avait une température moyenne entre celle des deux métaux ; or, comme cette moyenne est toujours élevée et que le fer devient négatif, même au-dessous de la température rouge, on conçoit bien pourquoi il doit en être encore de même dans l'expérience que je viens de rapporter.

L'or et l'argent relativement au fer se comportent comme le cuivre.

Nous examinerons dans un autre chapitre comment ces résultats ont des rapports plus ou moins directs avec les affinités réciproques des corps en contact. En attendant, nous allons voir jusqu'à quel point les altérations des surfaces des corps que l'on met en contact peuvent modifier les effets thermo-électriques.

Lorsqu'il s'agit de constater directement l'électricité qui se dégage dans la combinaison du soufre avec le cuivre, on n'obtient pas de courant, parce que le soufre est mauvais conducteur. On peut cependant, à l'aide d'un artifice particulier, rendre sensible cette électricité. Au lieu de soufre, il faut employer des pyrites blanches, qui laissent dégager facilement du soufre à l'aide de la chaleur. On fixe un fragment assez long de la pyrite à l'un des bouts du fil de cuivre d'un galvanomètre, puis l'on pose dessus l'autre bout dont on a porté préalablement la température au rouge. Il y a aussitôt formation de sulfure de cuivre et production d'un courant éner-

gique qui indique que la pyrite a pris l'électricité positive, et le métal l'électricité contraire. Si l'on eût élevé la température de la pyrite, l'effet aurait été le même. Ce résultat était prévu, car la pyrite ou le soufre étant l'élément électro-négatif doit prendre, pendant sa combinaison avec le métal, l'électricité positive. Le fer et l'argent, qui se combinent facilement avec le soufre, se comportent de même que le cuivre; le platine, comme on devait s'y attendre, donne un courant à peine sensible, qui est dû sans doute à des effets thermo-électriques. La galène ou sulfure de plomb, substituée à la pyrite, donne les mêmes résultats. Le courant, surtout avec l'argent, est très-énergique; peut-être en raison de la double action du plomb et du soufre pour ce métal. Ces faits montrent l'avantage qu'on peut tirer du galvanomètre pour observer les phénomènes électriques qui se produisent dans certaines actions chimiques, ainsi que les variations qu'ils éprouvent; avantage que l'on n'a pas dans l'action des acides sur les alcalis et les métaux, où les effets sont pour ainsi dire fugitifs, parce que le composé, aussitôt qu'il est formé, rentre dans le liquide, et cesse de faire partie du circuit.

En soumettant à l'action de la chaleur la pyrite et la galène, on a un courant qui va de la première à la seconde, c'est-à-dire que la galène paraît jouer le rôle d'acide par rapport à la pyrite, résultat qui semblerait annoncer que le plomb, dans sa combinaison avec le fer, jouerait le rôle d'acide. C'est une de ces indications que l'électro-chimie seule peut donner, attendu que la combinaison entre le plomb et le fer est très-difficile. On pourrait soumettre à l'expérience un grand nombre de

substances minérales conductrices de l'électricité; mais pour le moment je m'en abstiens, dans la crainte de donner trop d'étendue à ce Mémoire. Je ferai remarquer seulement que le deutoxide de fer préparé avec la vapeur d'eau se comporte comme le fer par rapport à la pyrite et à la galène, et qu'il faut toujours opérer avec des corps en masse, parce que ceux qui sont réduits en parties très-ténues, en raison du défaut de continuité, ne livrent qu'un passage difficile au fluide électrique. Voici encore un procédé simple, à l'aide duquel il est possible d'observer l'électricité qui se dégage dans la combinaison d'un métal avec un corps simple, tel que le soufre; à l'un des bouts du fil d'un multiplicateur on fixe une cuiller de platine, dans laquelle on met quelques fragmens de soufre: on la place au-dessus d'une lampe à alcool pour fondre le soufre, puis l'on plonge dedans une lame de cuivre fixée à l'autre bout du fil, de manière à ce que le cuivre et le platine se touchent en très-peu de points; il y a aussitôt formation de sulfure de cuivre, et production d'un courant électrique énergique qui va du cuivre au platine. Aussitôt que le soufre a disparu, bien que le cuivre soit recouvert d'une couche de sulfure, le courant change de direction et prend celle qui est relative au contact du cuivre et du platine, quand ces deux métaux sont soudés. Il faut donc que dans le premier cas le courant soit dû à l'acte de la combinaison du soufre avec le cuivre; c'est une conséquence rigoureuse des faits. Le platine effectivement doit prendre l'électricité positive dont le soufre s'est emparé dans sa combinaison avec le cuivre, qui est l'élément électro-positif. Dans ce cas, il y a deux courans dirigés en

sens contraire, l'un qui est dû à l'effet thermo-électrique du cuivre sur le platine, l'autre à la combinaison du soufre avec le cuivre. Cette dernière étant très-énergique et le soufre mauvais conducteur, les deux électricités se recombinant difficilement à la surface de contact, il en doit résulter un courant d'une certaine intensité; il n'est pas étonnant d'après cela que l'action de ce courant l'emporte sur celle de l'autre.

L'aperçu que je viens de présenter donne une idée des avantages que l'on peut retirer des phénomènes thermo-électriques pour étudier ce qui se passe pendant les actions chimiques et remonter jusqu'aux phénomènes qui ont lieu entre les molécules quand on fait varier leur température. Je vais donner dans le chapitre suivant quelques notions qui pourront être utiles à la physique atomistique. Je n'adopte des idées théoriques qu'autant qu'elles peuvent expliquer tous les faits, et suis disposé à les modifier aussitôt que l'expérience me fournit de nouvelles données. Cette marche est la seule qui puisse conduire à la découverte de la vérité; ainsi on ne doit pas accorder plus d'importance que moi aux considérations théoriques qui font l'objet de ce Mémoire.

Chapitre V. *Vues théoriques sur les propriétés électriques des atomes.*

La physique atomistique comprend non-seulement les propriétés des plus petites particules des corps, mais encore l'exposé des phénomènes qui président à leur combinaison et à leur décomposition. Cette science, qui est encore dans son enfance, doit sa découverte et ses

premiers progrès aux travaux de MM. Dalton, Gay-Lussac, Berzélius, Dulong et Petit, qui ont dirigé leurs recherches, les premiers sur les combinaisons en proportions définies, et les deux derniers sur la chaleur spécifique des atomes. Ces découvertes, quoique fondamentales, ne sont encore que les premiers anneaux de la chaîne qui lie tous les phénomènes atomistiques; car nous ignorons tout ce qui concerne la nature de l'affinité et de l'attraction moléculaire, c'est-à-dire, toutes les propriétés des forces qui les produisent. Les effets électriques nous fournissent de nouveaux moyens d'investigation, à l'aide desquels nous pourrons peut-être un jour pénétrer dans les parties les plus intimes des corps, et reconnaître les mouvemens auxquels elles sont soumises dans certaines circonstances.

Une des recherches qui intéressent le plus cette branche de la physique est celle relative à l'état des atomes avant et après leur combinaison, et aux modifications qu'ils éprouvent de la part de la chaleur. L'action des particules les unes sur les autres, et la permanence de leur union pendant la combinaison, sont-elles dues uniquement à des actions électriques, ou à des forces dont la nature nous est encore inconnue? C'est une question vitale pour la physique atomistique. Toutes les probabilités sont en faveur des forces électriques. Dans l'état actuel de la science, les faits ne sont pas encore assez nombreux pour que l'on puisse adopter définitivement une théorie à cet égard. Suivant M. Ampère, les atomes possèdent chacun une certaine quantité d'électricité positive ou négative, selon leur nature alcaline ou acide, qu'ils ne peuvent perdre sans cesser d'exister. Quand

les atomes sont isolés, leur électricité propre décompose celle de l'espace, attire celle de nom contraire, et repousse l'autre; de sorte que les deux électricités sont dissimulées comme celles que l'on accumule sur les deux surfaces d'une bouteille de Leyde. L'action chimique a-t-elle lieu entre un atome acide et un atome alcali, les atmosphères se recombinent, et les atomes, ne pouvant perdre leur électricité propre, restent unis en vertu de l'attraction de ces mêmes électricités. Peut-être y a-t-il quelque chose de vrai dans cette théorie, qui n'explique encore qu'un certain nombre de faits. En ne la considérant néanmoins que comme un canevas, et la modifiant convenablement suivant les besoins de la science, il pourrait se faire qu'elle servît de base un jour à la véritable théorie. Le premier pas à faire est de chercher jusqu'à quel point on peut considérer la nature des atomes comme électrique, en se fondant sur toutes les expériences électro-chimiques connues.

Il est bien prouvé maintenant que, lorsqu'un acide se combine avec un alcali ou un métal, le premier prend au second l'électricité positive, résultat inverse de celui que Davy avait avancé devoir exister dans le simple contact. Ce fait tend à prouver, comme l'a dit M. Ampère, que l'acide, dans ce cas, en se débarrassant de son atmosphère positive, devient négatif, et l'alcali positif, en se débarrassant de son atmosphère négative.

Dans le cas où il existerait des effets de contact, et en ayant égard aux propriétés électriques qu'acquièrent les métaux dont on élève la température, on tire plusieurs conséquences qui pourraient être utiles à la théorie électro-chimique. Les effets de contact ayant encore lieu

quand les deux corps sont soudés, et que les molécules de leurs surfaces sont combinées ensemble, ne pourrait-on pas les considérer comme propres aux atomes composés; car, si l'on représente les deux métaux par la suite des particules $a\,a'\,a''$, etc.... $b\,b'\,b''$, etc..., chacune de celles d'une même suite possédera la même espèce d'électricité que recevront a et b dans leur contact mutuel ; de sorte que l'on n'aura, à proprement parler, que l'effet produit par le contact des deux atomes.

En supposant que l'on diminue l'épaisseur de chaque lame métallique jusqu'à ce qu'on arrive de part et d'autre à une tranche formée d'une seule rangée d'atomes, il est probable que l'effet électrique sera encore le même, et deviendra propre par conséquent à l'atome composé. En partant de ce principe, deux atomes composés, dans un corps, se trouvant liés ensemble par la force d'agrégation dont on ignore la nature, quelle influence exerce l'électricité de contact dont on vient de parler sur cette même force d'agrégation ? Voyons si, à l'aide des observations précédentes, il serait possible d'entrevoir les rapports qui peuvent exister entre cette électricité et la force d'agrégation.

A l'instant où la température est la même dans deux atomes composés, chacun d'eux conserve sans doute la polarité électrique qu'il doit au contact des atomes simples et à leur température ; de plus, ces atomes composés ne sont pas en contact immédiat comme ceux qui sont combinés ; la chaleur interposée entre eux fait fonction de ressort, et, selon qu'on l'enlève ou qu'on l'accumule, les atomes composés se rapprochent ou s'éloignent absolument de la même manière

que si leur polarité électrique augmentait ou diminuait. Dans les mêmes circonstances, l'action du calorique lutterait donc continuellement contre l'attraction des électricités contraires de chaque atome. Nous ne pouvons rien dire de plus à cet égard, car les faits manquent sur ce qui concerne les rapports intimes entre le fluide électrique et la chaleur. Maintenant, si l'on se rappelle qu'à l'instant où l'on détruit l'attraction moléculaire entre deux parties semblables, chacune d'elles emporte un excès d'électricité contraire, que cet excès augmente quand on élève préalablement la température du corps, et qu'il est d'autant plus facile d'enlever l'électricité positive à un morceau de métal dont on a élevé la température, avec un tube de verre ayant la même température, que celle-ci est plus considérable. Ne semble-t-il pas, d'après cela, que la présence du fluide électrique qui est interposé entre les atomes indique des rapports directs avec les phénomènes de l'attraction moléculaire et de la chaleur; car cette électricité, qu'on rend libre, avait une certaine destination avant qu'on ne changeât la force d'agrégation? A mesure que celle-ci diminue, il paraît donc qu'il y a émission des deux électricités, qui se recombinent immédiatement. Aussitôt que cette force est détruite, les deux électricités redeviennent libres, parce qu'elles ne peuvent se recombiner quand les parties sont séparées.

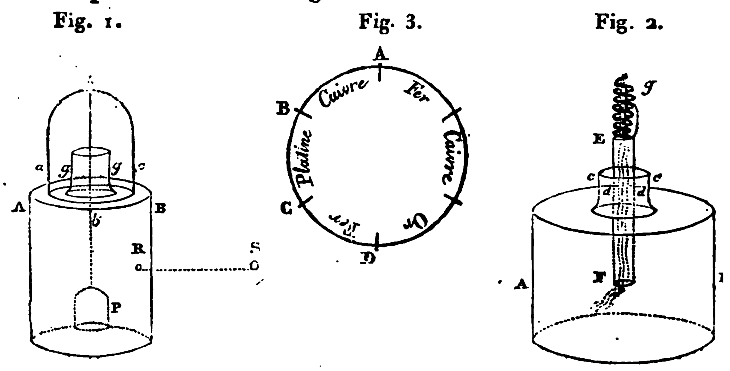
Suivant cette manière de voir que je ne présente néanmoins qu'avec réserve, les atomes composés ne seraient que de petites piles électriques dont les actions réciproques et continues, luttant continuellement avec la chaleur, constitueraient l'attraction moléculaire. Ainsi un sel étant dissous dans un liquide, toutes ses molé-

cules seraient autant de petites piles qui flotteraient continuellement dedans : en soumettant ce liquide à l'action d'une pile, on voit pourquoi la décomposition du sel s'opérerait de la manière connue.

Je m'arrête, dans la crainte de pousser trop loin des conséquences qui ne seraient pas appuyées d'expériences assez concluantes pour en faire des vérités positives. Les physiciens doivent seulement voir dans ce travail un désir ardent de découvrir quelques-uns des mystérieux phénomènes qui président à la combinaison des corps, et ne pas attacher plus d'importance que moi à des assertions, dont quelques-unes sont peut-être hasardées. J'ajouterai seulement que les idées que j'ai émises sont celles qui me servent de guides depuis long-temps dans mes recherches.

Dans la seconde partie du travail, je traiterai du développement de l'électricité par le frottement et la pression, et de la phosphorescence; dans la troisième, de la cémentation, considérée comme phénomène électrique, et des applications qu'on peut en faire aux changemens qui s'opèrent dans quelques-unes des substances composant l'écorce du globe.

Fig. 1. Fig. 3. Fig. 2.



Observations *relatives au Mémoire de M.* E. Marianini, *sur la Théorie chimique des électromoteurs voltaïques simples et composés; inséré dans les* Annales de Chimie et de Physique, t. xxxv, octobre 1830, p. 113.

Par l'Académicien Parrot, de Pétersbourg.

M. le Dr. Marianini entreprend, dans cette suite de son Mémoire, de prouver que la théorie chimique des électromoteurs voltaïques n'est pas suffisante pour en expliquer les phénomènes. Il considère d'abord les électromoteurs simples, puis les électromoteurs composés. J'ose croire que, s'il eût connu à fond ma théorie, comme je l'ai publiée il y a bientôt trente ans, ce physicien distingué eût réduit à un bien petit nombre les objections qu'il fait dans ce Mémoire.

Pour décider la question, il faut se placer sous le vrai point de vue, qui paraît avoir été méconnu de la plupart des auteurs qui travaillent ce sujet depuis quelques années. D'abord aucun d'eux ne paraît révoquer en doute les expériences de Volta, qui cependant ne sont nullement propres à fonder une théorie des électromoteurs. Qu'il me soit permis d'analyser succinctement les deux qui devraient être les plus décisives.

Ire *Expérience de Volta*, celle des deux disques hétérogènes de métal apposés l'un sur l'autre, et ensuite séparés. Je dis que cette opération ne peut se faire sans frottement, et que par conséquent l'expérience ne prouve pas l'hypothèse de l'électricité de contact, puis-

que l'on sait que tout frottement produit de l'électricité, non-seulement dans les cas où l'on a de grandes surfaces frottantes et des pressions considérables, mais aussi sur les plus petites et sous la plus faible pression ; témoins les duplicateurs et multiplicateurs de l'électricité autrefois en vogue, qui, sans avoir été nullement chargés avant la manœuvre, allaient jusqu'à fournir des étincelles, uniquement par le frottement du disque contre les fils métalliques extrêmement minces et plians, qu'on voulait seulement mettre en contact avec le disque pour le charger ou le décharger ; défaut qui a fait abandonner ce genre de micro-électromètres. J'ai répété l'expérience de Volta plus de cent fois. Mon condensateur à feuilles d'or a presque constamment livré des signes d'électricité, mais de la plus grande irrégularité. Bien plus : lorsque j'isolais complètement la plaque inférieure sur des bâtons de verre de 7 pouces de hauteur, et vernissés jusqu'à la moitié de cette hauteur, j'obtenais encore des signes d'ɛ, et avec autant d'irrégularité. Voyez mon *Grandriss der theoratischen Physik*, tome II, p. 553 et 554.)

Il est peut-être encore une autre cause du phénomène, la dilatation subite de la couche d'air très-mince qui se trouve toujours entre les deux disques qui doivent être bien unis et accommodés l'un à l'autre (expression de Volta) pour faire réussir l'expérience. Aussi ma théorie ne considère-t-elle pas les phénomènes électriques comme l'effet exclusif de l'oxidation, mais elle l'étend généralement à tous les changemens de forme ; et l'action chimique, selon moi, ne produit les deux ɛ aux extrémités d'un électromoteur simple ou composé

qu'en tant qu'elle produit un changement de forme dans l'oxigène de la substance oxidable et dans le métal oxidé. L'expérience de Bénédict de Saussure, sur le changement subit de l'eau en vapeur, en offre un exemple ; car ici il n'y a point d'oxidation.

Si donc le frottement et la dilatation de l'air peuvent produire de l'électricité dans l'expérience fondamentale de Volta en question, cette expérience ne peut nullement donner à l'hypothèse de l'électricité de contact le caractère d'une théorie.

II[e] *Expérience de Volta.* C'est celle de deux plaques métalliques, l'une de cuivre et l'autre de zinc, soudées ou clouées, ou pressées l'une sur l'autre par des tenailles à vis (1), tellement que chacune des deux plaques dépasse l'autre par un bout. J'ai répété cette expérience plusieurs cent fois, et jamais mon condensateur simple n'a donné le moindre signe d'électricité ; même ce double condensateur, décrit dans mes *Entretiens sur la physique*, était muet, que je saisisse l'instrument par le bout zinc ou par le bout cuivre, pour appliquer le bout opposé sur le condensateur. M. Haüy, qui d'ailleurs admettait l'hypothèse de Volta, observe que, lorsqu'il faisait l'expérience en saisissant le bout zinc, il n'obtenait point d'ε.

Ces expériences m'ont placé sur le vrai point de vue

---

(1) J'ai employé ces trois modes de réunion des plaques, mais le plus souvent le dernier, ayant soin d'empêcher que le fer des tenailles ne soit en contact avec les autres métaux, en interposant des plaques de verre de 2 lignes d'épaisseur, bien polies à leurs bords.

pour juger de l'hypothèse de Volta. Le voici : Dans la pile voltaïque, quelle forme qu'elle ait, les plaques, une fois en place, ne bougent plus pendant tout le cours des expériences. Si donc l'on veut en faire de décisives sur un élément de la pile (électromoteur simple), il faut aussi que les plaques, une fois en place, y restent pendant tout le cours des expériences, et que la communication entre l'une des plaques et le condensateur, tandis que l'autre est en communication avec la terre, se fasse sans frottement. Si alors le condensateur donne des signes marqués d'ε, l'hypothèse de Volta est vraie; s'il n'en donne pas, l'hypothèse est une erreur.

Or, j'ai fait cette expérience plus de cinquante fois avec le condensateur simple et le condensateur double, et *jamais je n'ai obtenu le moindre signe d'électricité.* Pour opérer l'attouchement sans frottement, je posais mes plaques sur un disque muni à sa partie inférieure d'un cric, pour les élever verticalement jusqu'à l'attouchement de la verge du grand condensateur. Je laissais ensuite l'appareil dans cet état plusieurs secondes, jusqu'à deux minutes, avant d'ouvrir les condensateurs. C'est sur la foi de cette expérience répétée si souvent, et à des années de distance, que j'ai prononcé définitivement que l'hypothèse de Volta est une erreur, *qu'il n'existe point d'électricité de contact*, après en avoir donné déjà en 1801 des preuves moins fortes.

Si donc ces expériences sont décisives (et les physiciens qui n'ont pas de condensateur double à leur disposition peuvent les répéter avec le condensateur simple, que Volta a employé dans toutes ses expériences), il est clair que nous ne pouvons ni ne devons

expliquer aucun phénomène d'électricité par l'hypothèse de l'électricité de contact.

Cette hypothèse étant donc éliminée de la science, examinons l'hypothèse chimique. Je l'ai fait avec le même appareil et avec les mêmes précautions. J'ai soumis deux métaux séparément aux expériences, zinc et cuivre, en appliquant une rondelle de carton *parfaitement* imbibée (il faut que le carton perde toute son élasticité, et que par conséquent le liquide se trouve en surabondance dans toute son épaisseur) d'un acide ou d'un sel délayés et capables d'oxider le métal. En faisant pour chaque métal une expérience double, c'est-à-dire, en mettant tantôt le métal, tantôt le liquide en contact avec la verge (inoxidable) du condensateur, j'ai constamment obtenu à ce double condensateur de l'électricité, et nommément *la négative sur le métal et la positive dans le fluide*. L'autre substance était en communication avec la terre. Cela avait eu lieu, mais à de moindres degrés, lorsque le liquide n'était autre chose que de l'eau distillée.

Je crois être le premier qui ait prouvé que l'eau par elle-même, chimiquement pure et destituée d'air, n'oxide ni le fer, ni le zinc, ni le cuivre, ni le laiton, ni le plomb, ni l'étain, métaux d'ailleurs si oxidables, et que, lorsque ces métaux s'oxident sous l'eau, c'est l'oxigène atmosphérique, dont l'eau est imprégnée, et dont elle continue à s'imprégner à mesure qu'il lui est enlevé par l'oxidation, qui les oxide. Car d'ailleurs ces métaux ne s'oxident point dans le gaz oxigène parfaitement sec, aussi long-temps que ce gaz n'est pas porté à une très-

haute température (1). Je rappelle ce principe, non-seulement pour expliquer l'électricité obtenue par l'eau distillée, mais parce qu'il joue en outre un rôle dans plusieurs phénomènes de ce genre, où l'air atmosphérique est mis en contact plus immédiat avec les liquides oxidans.

Ainsi il est démontré que l'action chimique produit de l'électricité dans les cas où il ne peut s'en manifester par frottement ou autre cause mécanique. *L'action chimique est donc une source d'électricité, et le contact n'en est pas une.* Voilà ce qui doit paraître décidé aux yeux de tout physicien impartial. Nous devons donc chercher à expliquer les phénomènes électriques par la théorie chimique. C'est dans cette théorie que nous devons chercher la solution des difficultés que certains phénomènes nous offrent, et pas ailleurs.

---

(1) La raison en est, non pas dans le mouillage du métal comme tel, mais dans la propriété de l'eau de condenser l'air atmosphérique, et surtout son oxigène jusqu'à $\frac{1}{400}$ ou $\frac{1}{500}$ de son volume ordinaire par l'*affinité physique* de l'eau pour ce gaz. Cette condensation augmente d'autant la masse chimique de l'oxigène aspiré par l'eau. C'est à la condensation de l'oxigène que les acides doivent leur force oxidante pour les métaux et autres substances; car l'on ne concevrait pas d'ailleurs comment l'oxigène pur, mais dans son état ordinaire de dilatation, ne peut produire cette oxidation, qu'il produit si facilement lorsqu'il est combiné en forme d'acide avec une base oxidable, et à laquelle il a déjà voué une partie de sa vertu oxidante. Dans cette combinaison, il a conservé la majeure partie de son calorique combiné, qu'il possédait à l'état de gaz.

M. Marianini propose une autre source d'explications, *le dégagement du calorique*, et je pourrais y ajouter sa combinaison. Mais je me permets, à cet égard, deux observations. La première est que le calorique dégagé ou combiné l'est, dans les expériences que M. Marianini cite, par l'action chimique (1). Ainsi nous serions toujours forcés de regarder cette action comme cause première. Ma seconde observation est que je regarde (jusqu'ici hypothétiquement) l'électricité positive comme n'étant autre chose que le calorique passant de l'état de combinaison dans la substance oxidante à celui de dégagement, et se recombinant au même instant avec le luminique qui se dégage également de la substance oxidable. Les phénomènes de la tourmaline et autres cristaux de ce genre, où le calorique, appliqué ou enlevé par des causes extérieures, produit ce phénomène électrique, semblent faire exception à la règle, mais n'appartiennent point à l'espèce de phénomènes que M. Marianini traite.

Enfin j'ai toujours appuyé, dans mes ouvrages, sur la nécessité de définir bien clairement ce que l'on entend sous une oxidation plus ou moins grande, pour déterminer d'avance en théorie vers quelle extrémité

---

(1) A moins que nous ne voulions considérer le dégagement et la combinaison du calorique comme la cause de l'action chimique. Dans mon jeune âge, j'ai eu l'idée de déduire de ce principe toutes les actions chimiques, et j'en ai même publié l'essai; mais, après avoir mûri mes idées et augmenté la masse de mes connaissances, j'ai vu l'impossibilité totale de soutenir cette hypothèse.

de l'électromoteur $+\varepsilon$ et $-\varepsilon$ se porteront. Dans mes expériences sur les électromoteurs simples, j'ai toujours trouvé que $+\varepsilon$ se porte sur le métal qui s'oxide le moins, et $-\varepsilon$ sur le métal qui s'oxide le plus. Cela a même lieu lorsque, ayant, par exemple, zinc, liquide, cuivre, je mettais encore un zinc sur le cuivre, ou un cuivre sur le zinc : rien n'était changé ; ce qui fournit une nouvelle preuve que le vrai élément de la pile n'est pas métal et métal, mais métal oxidable et liquide oxidant. Cela a lieu de même dans l'électromoteur composé ; car, si l'on forme la pile à la manière de Volta, en commençant et finissant par zinc et cuivre, et qu'on lui ôte le premier zinc et le dernier cuivre, rien n'est changé dans l'ordre des ε. Si on la construit à ma manière, en commençant par zinc et fluide, et finissant par cuivre, l'on peut ajouter au commencement un ou plusieurs zinc, et à la fin autant de cuivre sans que l'effet change. Mais quel est le métal le plus oxidable pour tel ou tel liquide ? Ce n'est pas celui qui exige le plus d'oxigène pour s'oxider, mais *celui qui, dans un temps donné, consume le plus d'oxigène* (1). Ainsi, lorsqu'on a deux métaux oxidables par le même liquide, si l'on veut savoir lequel consumera le plus d'oxigène dans

---

(1) Du reste, si mon hypothèse de l'identité $-\varepsilon$ et du luminique est fondée, il faudra faire entrer le luminique qui se dégage du métal par son oxidation comme élément de l'action électrique, qui, dans cette hypothèse, ne peut atteindre son maximum que lorsque le procès produit la plus grande combinaison de luminique et du calorique au moment du développement de chacun d'eux.

un temps donné, il faut placer une plaque de l'un dans une portion de la liqueur, et une plaque de l'autre égale en surface à la première, dans une égale portion séparée du même liquide. L'on pèse auparavant chacune des plaques. Puis le temps destiné à l'oxidation étant écoulé, on retire les plaques, on les lave et on les sèche, et on enlève l'oxide produit sur chaque plaque aussi parfaitement que possible. L'on pèse enfin les plaques pour la seconde fois, et les différences de poids indiqueront ceux des métaux oxidés ; et comme l'on connaît la quantité nécessaire d'oxigène pour produire un certain poids d'oxide de chaque métal, le problème est résolu. J'ai eu occasion de faire usage de cette méthode dans mon Traité sur la pile de Zamboni, inséré dans les Annales de Physique et de Chimie de Gilbert, en 1817.

Passons à l'examen du Mémoire qui fait l'objet de ces *observations*.

1°. *Des électromoteurs simples.*

M. Marianini dit (p. 116) : *Comment, en effet, peut-on admettre que sur deux lames d'un même métal également polies et en tout identiques, un même liquide puisse exercer une action chimique inégale ?* Si par l'expression *identique* M. Marianini sous-entend aussi l'égalité de grandeur des surfaces, il a sûrement raison. Mais, dans la supposition d'une homogénéité parfaite d'ailleurs, la différence de grandeur des surfaces attaquées doit très-fort entrer en considération ; car il est connu que, si l'on place deux surfaces d'un métal en tout point homogènes, mais inégales en gran-

deur et réunies par un fil de métal, chacune dans un vase plein d'un liquide capable d'oxider le métal, l'action chimique d'égale nature, mais inégale quant à la quantité (quoique égale en tension), produit l'effet électrique; $+\epsilon$ se trouve du côté de la petite surface et $-\epsilon$ du côté de la grande, parce que le $+\epsilon$ et le $-\epsilon$ de la petite surface sont neutralisés par le $-\epsilon$ et le $+\epsilon$ de la grande. Soient n les degrés de $+\epsilon$ et $-\epsilon$ produits sur la petite comme sur la grande surface, a la quantité de chaque ϵ produite sur la grande dans un certain temps, b la quantité produite dans le même temps sur la petite, la quantité de chaque ϵ résultante sera $(a-b)n$.

Pour tirer des conséquences sûres des expériences de M. Marianini avec l'ammoniaque, il faut faire pour cette substance ce que j'ai dit plus haut pour les acides et pour les sels (1), afin de savoir si ici l'effet électrique de l'action chimique suivra la règle des acides, c'est-à-dire si le métal aura $+\epsilon$ et le liquide $-\epsilon$, et lequel des deux métaux fournit le plus d'électricité. Ce point est extrêmement important, une grande partie des objections de M. Marianini, concernant les électromoteurs simples avec deux métaux et un liquide, étant tirées de l'action de l'ammoniaque. Malheureusement je ne suis pas à même à présent de m'occuper de ces expériences. J'espère que MM. Marianini et de Larive voudront bien s'en

(1) M. Van Marum a trouvé qu'une pile chargée avec de la solution de potasse fait le même effet que si elle était chargée d'eau, soit pour les degrés de tension, soit pour la distribution des ϵ aux bouts de la pile.

occuper; elles ne peuvent être confiées à de meilleures mains que celles de ces deux physiciens distingués.

M. Marianini a trouvé (p. 132), que lorsqu'on plonge des plaques de métaux oxidables, tels que le cuivre, le fer, le laiton, le zinc, le plomb, l'une dans l'acide sulfurique, l'autre dans l'eau distillée qui communique avec l'acide par un syphon plein d'eau distillée, le métal qui plonge dans l'acide est négatif et l'autre positif, et il en tire une objection contre la théorie chimique de l'électricité. Mais ces effets sont précisément ceux qu'exige ma théorie, qui dit que le métal qui s'oxide le plus dans un temps donné, ou qui consume le plus d'oxigène, développe l'électricité négative et l'autre la positive. Je regarde ces expériences comme aussi concluantes en faveur de la théorie chimique que mes expériences fondamentales.

L'expérience qui suit, où une lame de cuivre fut placée dans l'eau pure et un gros fil d'argent dans de l'acide nitrique, et où le cuivre devint négatif et l'argent positif, paraît être contraire à ma théorie. Mais le fil d'argent offrait très-probablement beaucoup moins de surface à l'action de l'acide (était-il délayé et dans quelle proportion?) que la plaque de cuivre à celle de l'oxigène atmosphérique (1) qui se trouvait dans l'eau. Cet incident est probablement la cause de ce résultat contraire aux

(1) On devrait dans ces cas tenir aussi compte de l'acide carbonique, négligé par tous les physiciens et par moi-même; car il se trouve dans l'eau en contact avec l'atmosphère dans une bien plus grande proportion que dans l'air atmosphérique. L'on sait nommément que l'eau pure absorbe une grande quantité d'acide carbonique.

précédens; car je ne conçois pas pourquoi l'argent plongé dans l'acide nitrique se comporterait autrement que le fer, le cuivre, etc., dans l'acide sulfurique, relativement aux mêmes métaux dans l'eau pure. La nature ne se dément jamais. Je prie M. Marianini de vouloir bien répéter l'expérience avec une plaque d'argent qui offre à l'action de l'acide autant de surface que celle du cuivre à l'eau.

Les expériences citées à la page 133 sont bien plus embarrassantes. Une lame de zinc dans l'acide sulfurique étendu de 6 parties d'eau, et une lame de platine dans de l'eau distillée produisirent une déviation de 11°, de l'aiguille du galvanomètre. M. Marianini n'a pas dit dans quel sens; ce sera apparemment dans celui qui indique que le zinc développait — ε et le platine + ε. Après avoir retiré et essuyé les plaques, il plaça le zinc dans l'eau et le platine dans l'acide, et dit que la déclinaison de l'aiguille fut encore de 11°, sans indiquer le genre de déviation. Il faut donc présumer si cette expérience doit être contraire à la théorie chimique, que la déviation a été la même dans les deux cas, relativement à la direction comme à l'intensité. Je crois devoir prier M. Marianini de vouloir bien s'expliquer là-dessus. Car s'il suppose (comme il paraît dans ce Mémoire) que l'action chimique développe + ε sur le métal le plus oxidable, c'est la première de ces deux expériences qui est contraire à la théorie et non la seconde, tandis que cette première expérience est conforme à *ma* théorie, en même temps que la seconde lui paraît contraire. Au reste il faudrait, pour être sûr de cette dernière conclusion, s'assurer que l'acide sulfurique délayé dans

6 parties d'eau n'a aucun effet sur le platine. Il est probable que l'on suppose trop facilement l'inoxidabilité du platine plongé dans d'autres fluides que le chlore. Les astronomes, par exemple, savent fort bien que le platine s'oxide à l'air.

Le même défaut de précision règne dans la description des expériences citées au bas de la page 133.

L'expérience de M. de La Rive citée pag. 134, où un tube recourbé en forme d'U contient dans une branche de l'acide sulfurique concentré et de l'acide nitrique dans l'autre et où l'on plonge du zinc dans l'acide sulfurique et du cuivre dans l'acide nitrique, est parfaitement conforme à *ma* théorie, en ce que le zinc est positif et le cuivre négatif. Car il est connu que l'acide sulfurique concentré n'a qu'une très-faible action chimique sur les métaux et qu'il a besoin d'eau pour agir énergiquement, tandis que l'acide nitrique, pur ou étendu d'eau, agit toujours avec une certaine violence sur le cuivre (1).

L'expérience citée à la page 140 est compliquée, mais s'explique avec simplicité dans ma théorie. Du zinc plonge dans une solution (saturée ou non ?) de nitrate de zinc, du fer dans une solution de sulfate de fer; les métaux communiquent entre eux par le galvanomètre, les

(1) Il serait très-utile de chercher par des expériences combien il faut de parties d'eau à l'acide sulfurique pour obtenir le maximum d'action chimique, et si ce maximum se trouvera le même pour différens métaux. D'autres acides offrent peut-être des maximum de ce genre, mais moins saillans.

liquides par de l'eau distillée. On verse une goutte d'acide nitrique dans le nitrate et une goutte d'acide sulfurique dans le sulfate. Le galvanomètre a indiqué sur le fer $-\varepsilon$ et sur le zinc $+\varepsilon$. Cette expérience s'accorde parfaitement avec *ma* théorie, si l'on admet que l'acide nitrique agit plus fortement sur le fer que l'acide sulfurique sur le zinc. C'est aussi ce que M. Marianini admet en faisant de ce résultat une objection contre la théorie qui fait développer $+\varepsilon$ sur le métal qui s'oxide le plus. C'est ce qu'il prouve directement par l'expérience à la page 141, où il a versé dans le sulfate plusieurs milliers de fois plus d'acide sulfurique que d'acide nitrique dans le nitrate; le courant électrique a conservé la même direction. Ainsi ces dernières expériences ne prouvent rien contre *ma* théorie chimique de l'électricité, que j'ose croire être la vraie.

2°. *Des électromoteurs composés.*

M. Marianini aborde d'abord son sujet par une assertion à laquelle je ne puis souscrire. Il dit que selon la théorie électro-chimique (il serait à désirer que l'on n'employât pas ce mot dans ce sens, puisqu'il en a un tout autre, étant la dénomination d'une hypothèse qui fait dériver les actions chimiques de l'électricité, hypothèse qui doit tomber avec celle de Volta), le contact entre les lames hétérogènes ne fait que *rendre plus facile* le passage des électricités. Comme premier auteur de la théorie chimique de l'électricité, j'ai toujours professé une opinion contraire. Le passage d'un corps à un autre est *ralenti* par l'hétérogénéité. C'est ce que j'ai

prouvé il y a 30 ans et M. de La Rive il y a 2 ans. Et si la séparation des deux ε, produite sur chaque couple d'un électromoteur composé, pour porter la somme des effets aux deux extrémités de la pile, dépendait de la vertu conductrice, ou si les métaux hétérogènes agissaient à leur contact comme conducteurs, il est certain que la séparation ne se ferait pas, que les deux ε produites dans chaque couple se neutraliseraient au contact des deux métaux et que nous n'aurions pas cette marche surprenante des deux ε, que Volta et ses sectateurs n'ont jamais pu expliquer, quelques subtilités qu'ils y aient employées. Cela me force de répéter ici la construction de cette séparation, telle que je l'ai présentée dans mes ouvrages, dans les journaux allemands et déjà en 1801 dans mon Mémoire couronné par la Société de Harlem. Je la transcrirai de mes *Entretiens sur la Physique*, ouvrage écrit en français, et dont il ne se trouve (autant que je sache) que deux exemplaires en France. J'ai déjà livré dans mon premier Mémoire sur cet objet, inséré dans ces *Annales de Chimie*, mon ancien mode d'explication de la séparation des deux ε entre le métal et le liquide dans chaque élément, mode que M. de La Rive a également adopté, et par cette double raison, je ne le répéterai pas, et je m'en tiendrai au passage d'un élément de la pile à l'autre.

« *M. de L.* Désignons d'abord notre élément zinc et « liquide, par z et l, l'oxidation qui aura lieu produira « $-\varepsilon$ dans le zinc et $+\varepsilon$ dans le fluide. On enlève la « première en mettant le zinc en communication avec le « sol; alors la seconde $(+\varepsilon)$ se répand dans le fluide. « Plaçons à présent un disque d'argent a sur la rondelle l;

« ce disque attirera cette $+\epsilon$, qui se manifestera à sa
« surface. C'est aussi ce que prouve l'expérience avec
« le double condensateur, et cette électricité a la même
« intensité que si l'on mettait la rondelle immédiate-
« ment en contact avec le double condensateur. Nous
« avons donc $+\epsilon$ sur le disque d'argent. Maintenant
« plaçons un second couple de disques z' et a', avec leur
« rondelle l' sur le premier. Cette seconde moitié de la
« petite pile produira les mêmes effets électriques,
« z' aura $-\epsilon$ et l' $+\epsilon$, qui passera en a'. Mais cette
« jonction des deux moitiés met $+\epsilon$ de l'inférieure et
« $-\epsilon$ de la supérieure vis-à-vis l'une de l'autre sur
« les disques a et z' qui se touchent. Ainsi il paraît que
« toutes deux devraient se combiner, et qu'il ne restera
« qu'une simple $+\epsilon$ sur a', tandis que l'expérience
« prouve qu'il y a le double de $+\epsilon$.

« *M. de L.* C'est un nœud gordien......

« *M. de P.* Facile à dénouer. Je dis que $+\epsilon$ sur le
« disque a et $-\epsilon$ sur le disque z agissent l'un sur
« l'autre par distribution.

« *Mad. de L.* J'avoue que ma foi est ici en déroute.
« Comment est-il possible que ces deux ϵ ne se com-
« binent pas, puisque les deux disques se touchent ?

« *M. de P.* Je vous accorde volontiers, madame, que
« les deux ϵ se combinent parfaitement sur tous les
« points où les disques se touchent. Mais les disques of-
« frent un bien plus grand nombre de points où leurs
« surfaces ne se touchent pas et en sont séparés par une
« couche d'air. Ainsi nous avons ici deux espèces d'action.
« Les deux ϵ affluant continuellement chacun sur son
« disque, se combinent parfaitement aux points où les

« disques se touchent, et imparfaitement à tous les « points où les disques ne se touchent pas (1); et comme « ces deux actions des ε l'une sur l'autre, sont simul- « tanées et se font avec la même rapidité, il est clair « qu'une partie de ces deux ε se combine, et l'autre agit « par distribution; et cela prouve encore que l'oxidation « produit plus d'ε que la pile n'en manifeste.

« *M. de P.* Puisque j'ai joué jusqu'ici le rôle d'ad- « versaire de votre théorie, permettez-moi de vous de- « mander comment il est possible que la pile de Zam- « boni, où tous les disques sont très-plians et pressés « les uns contre les autres, et où par conséquent toutes « les surfaces doivent se toucher en tous points, mani- « feste de l'électricité.

« *M. de L.* Je pense tout au contraire que dans cette « pile, les disques ne se touchent pas du tout, mais « qu'il se trouve partout entre les deux surfaces métal- « liques, une couche d'air qui les isole sur tous les « points; car nous savons que l'air adhère trop fort aux

---

(1) Si le lecteur est curieux de voir comment j'explique cette action imparfaite des deux ε à distance, qui produit les phénomènes de la distribution, et partant ceux du condensateur, de la bouteille de Leyde, de la pile de Volta, et même de l'électrophore, je le prie de lire le commencement du 72e entretien. L'on voit que ma théorie du passage des ε en sens contraire dans la pile considère les deux métaux hétérogènes en présence l'un de l'autre comme formant autant de condensateurs. S'il était quelque physicien qui doutât de la justesse de cette comparaison, je le prie de publier ses objections; je m'engage à les résoudre.

« corps solides, pour être chassé de leur surface par
« une pression médiocre.

« *M. de P.* Votre raisonnement, général, est très
« juste et je puis l'appuyer d'une expérience directe. J'ai
« une pile de ce genre, de 800 couples, enfermée dans un
« cylindre de verre et pressée de haut en bas par un res-
« sort. Lorsque je raréfie l'air, la colonne s'affaisse un
« peu et perd une petite partie de sa hauteur.

« Revenons à présent à nos électricités. $+\varepsilon$ se trouve
« sur le disque *a* en présence de $-\varepsilon$ sur le disque z' et
« agissantes l'une sur l'autre par distribution. $+\varepsilon$ force
« à se combiner imparfaitement autant de $-\varepsilon$ dans le
« système supérieur z', l', a', et dégage par consé-
« quent à la surface supérieure de a', une égale quan-
« tité de $+\varepsilon$. Or, comme l'oxidation en z' y a déjà porté
« une égale quantité de $+\varepsilon$, nous avons à cette surface
« de a' deux degrés de $+\varepsilon$. Pareillement le $-\varepsilon$ de z'
« force à se combiner imparfaitement autant de $+\varepsilon$ dans
« le système inférieur *a*, *l*, *z*, et développe à la surface
« inférieure de *z*, une égale quantité de $-\varepsilon$, qui, en
« vertu de la communication du disque *z* avec la terre,
« se perd de même que le $-\varepsilon$ produit immédiatement
« par l'oxidation à la surface supérieure de *z*.

« Ainsi ces deux systèmes produisent sur le disque a'
« deux degrés de $+\varepsilon$ et pas autre chose. Si nous imagi-
« nons un troisième système de zinc, liquide et argent,
« posé sur le second, un quatrième sur le troisième, et
« ainsi de suite, vous voyez que nous aurons sur la pla-
« que supérieure autant de degrés de $+\varepsilon$ que de sys-
« tèmes de couples, et que, si l'on isole le *z* inférieur
« et que l'on mette le disque supérieur d'argent en com-

« munication avec la terre, le disque inférieur *z* aura « un égal nombre de — *ε*.

« *M. de R.* Je me rends à cette explication ; mais se « soutiendra-t-elle si, au lieu d'argent, l'on a un disque « cuivre qui s'oxide également par l'acide du liquide ?

« *M. de P.* Veuillez vous donner la peine de mettre « toutes les *ε* qui s'engendrent à leur place sur les dis- « ques, et vous trouverez le même résultat.

« *M. de V.* Tout en admirant la sagacité de ces ex- « plications, je me permets de vous demander, M. de P., « pourquoi l'hétérogénéité des métaux n'y joue aucun « rôle. Il paraît, d'après votre explication, que l'on pour- « rait construire des piles avec un seul métal.

« *M. de P.* L'objection de M. de L. m'a un peu écarté « de ma route. La couche d'air extrêmement mince entre « les deux surfaces métalliques ne suffirait peut-être « pas à produire complètement l'état de distribution « des deux *ε*. L'hétérogénéité des métaux y supplée, « d'après le principe général que nous avons observé « dans les phénomènes du son, de la chaleur et de la « lumière, que l'hétérogénéité des milieux diminue « toutes les actions physiques où un effet doit passer « d'un milieu à l'autre.

« Au reste, j'ai toujours cru, d'après ma première ex- « plication, qu'il est possible d'obtenir quelque effet « d'une pile qui ne serait composée que d'une espèce « de métal et d'un fluide. Zamboni a exécuté une pa- « reille pile, composée uniquement de papier d'argent « ordinaire, et a obtenu — *ε* sur la surface métallique « et + *ε* sur la surface de papier, mais beaucoup moins « qu'avec deux espèces de métaux. »

Examinons à présent les objections de M. Marianini.

J'eusse désiré que ce savant physicien eût décrit plus clairement l'appareil à couronnes dont il s'est servi pour sa première expérience (pag. 143). Tels que j'ai pu m'imaginer cette expérience et ses résultats, je ne vois dans les 6 tasses pleines d'eau qu'une résistance au mouvement des ε exercée par ce fluide. Une pile voltaïque de 100 couples de zinc et de cuivre, et chargée de sel ammoniac, donne en + ε et en — ε trois degrés à mon électromètre à feuilles d'or, pendant environ la première heure, et lorsqu'on l'emploie à décomposer l'eau dans un tube, au moyen de deux pointes de métal, distantes de 6 à 12 lignes l'une de l'autre, il se fait une décomposition très-abondante d'eau. Mais si l'on prend un tube assez long pour écarter les pointes jusqu'à 20 pouces l'une de l'autre, cette décomposition est à peine sensible. Je ne puis donc m'étonner que les ε d'un appareil à couronne de 6 tasses (qui correspond, pour la tension électrique qu'il effectue, à peine à 6 couples d'une pile), forcés de traverser l'eau de 6 tasses (apparemment de 2 ½ p. de diamètre), deviennent insensibles. J'ai souvent observé cet effet lorsque j'établissais plusieurs tubes à la file, pleins d'eau et réunis par des fils de métal dont les pointes étaient opposées l'une à l'autre dans l'eau. Chaque tube fournissait la décomposition comme un seul tube, mais plus petite en proportion du nombre des tubes. Je ne vois dans ce phénomène, si je l'ai bien compris, aucune objection contre le système chimique.

La proposition de M. Marianini, que dans cette théorie les tensions électriques pour un nombre égal de couples devraient être égales, quelque liquide oxidant que l'on

emploie, n'est vraie ni dans la théorie ni dans les nombreuses expériences que j'ai faites. Au contraire j'ai toujours trouvé (de même que Davy, Van Marum, Biot et d'autres auteurs célèbres) que, plus les liquides attaquent un des métaux, et plus les effets électriques sont grands; ce qui est conforme à la théorie chimique de l'électricité.

L'expérience (pag. 145) de deux appareils, chacun de 4 couples, cuivre et zinc, dont l'un donnait 30° et l'autre 6°, s'explique par le même principe. D'abord il faut admettre que les 6 degrés, par exemple de — ε produits par l'appareil chargé d'eau, se combinent à 6° du + ε, produits par l'appareil chargé de sel. Les autres 24° de + ε de ce dernier appareil se porteront de leur côté sur le galvanomètre. De même les 30° de — ε de l'appareil chargé de sel neutraliseront les 6° de + ε de l'appareil chargé d'eau, et il restera 24° de — ε, qui auront à traverser l'appareil chargé d'eau pour arriver à l'autre extrémité du galvanomètre. Or, ces 24° sont arrêtés par les difficultés de passage qu'offre l'hétérogénéité des substances. L'on objectera peut-être que les 24° de + ε arrivent de leur côté au travers de l'appareil chargé de sel, qui est composé d'autant de substances hétérogènes. Voici le cas d'appuyer de nouveau sur la différence entre le *passage* simple en vertu de la force conductrice des substances et le soi-disant passage qui se fait en vertu de la distribution des deux ε, et que nous nommerons dorénavant la *translation*. Dans le cas de passage les ε ont à surmonter toutes les difficultés que l'hétérogénéité oppose; dans le cas de translation, l'on a au passage d'un couple à l'autre l'effet du condensateur, où l'hétérogénéité des substances favorise ou produit même la dis-

tribution. Et si l'on considère que c'est à ce défaut de force conductrice que l'on doit la sommation des ε de chaque couple, aux extrémités de l'appareil, l'on concevra que ce même défaut de force conductrice doit arrêter entièrement le passage direct de ces ε accumulés. Pour appuyer cette explication, je citerai trois de mes anciennes expériences. Une pile voltaïque de 100 couples, qui produit à l'électromètre à feuille d'or une divergence de 3°, étant établie, j'en enlevai 20 couples et les replaçai, mais dans l'ordre contraire, en sorte que 20 couples se trouvèrent opposés à 80. Les 20 couples renversés devaient réduire l'effet des 80 à celui de 60 couples, et la pile ainsi rangée devait fournir $3°\frac{60}{100}$ ou 1°,8, si l'électricité qui devait passer à l'électromètre avait pu traverser les substances hétérogènes sans déchet. Mais l'effet fut 1°, et par conséquent la perte 0°,8. La pile, ayant encore la même tension de 3°, après avoir été rebâtie comme à l'ordinaire, j'opposai 10 couples à 90. Ce renversement devait produire l'effet de 80 couples = 2°,4. Mais l'effet fut 1°,5 et la perte 0°,9. La pile n'ayant plus qu'une tension de 2°,5, bâtie comme à l'ordinaire, je répétai la seconde expérience. J'aurais dû obtenir 2°,0 et je n'obtins que 1°,3. La perte fut donc 0°,7.

Ces expériences offrent donc une perte considérable, qui doit faire juger que si les mêmes tensions avaient dû traverser un aussi grand nombre de couples que l'électromoteur en contient, comme cela avait lieu dans l'expérience de M. Marianini, l'électromètre n'aurait indiqué aucune tension.

L'expérience décrite à la page 145, avec un appareil composé de 8 verres d'eau distillée et 8 verres d'acide

sulfurique affaibli, se rapporte à celle qui a été décrite à la page 143.

A la page 148, l'auteur récuse l'explication que M. de La Rive a donnée de la marche des deux électricités en sens contraire (la translation) dans l'intérieur de la pile. Cette explication est la même, mais moins détaillée que la mienne, que j'ai transcrite plus haut : quel physicien voudra encore lui préférer les idées confuses, les qualités occultes que nous offre l'hypothèse de Volta ? La question que fait M. Marianini, si cette explication s'applique aussi aux électromoteurs simples, doit être résolue par l'affirmative, comme M. de La Rive et moi l'avons fait en indiquant la couche d'oxide qui se forme sur le métal oxidable, comme l'isolateur imparfait. Cette couche d'oxide, d'abord à la chaleur rouge, puis mouillée, puis reproduite par l'oxidation continuée, fait ici l'effet de la couche mince de vernis dont on enduit les condensateurs métalliques à contact (1). Le reste de cette objection, jusques vers la fin de la page 151, me paraît être réfuté par ce qui a été dit plus haut.

J'avoue que l'expérience (pag. 152) de l'appareil à couronne de 8 couples, séparés chacun par 6 verres d'eau, m'embarrasse, quant à l'explication de l'expérience analogue (pag. 143) examinée plus haut, mais non

---

(1) Je ne me sers jamais de ces condensateurs, de quelque matière qu'ils soient, dont on place une plaque sur l'autre, pour l'enlever après la charge. Ils me sont suspects à cause des frottemens. J'emploie toujours les condensateurs de Lichtenberg, à lame d'air, dont les plaques ne se touchent jamais.

quant à l'explication de la translation des deux ε, qui n'est point sujette à cette objection, puisque d'un côté je n'y suppose point de retour ou recul des deux ε, et que d'un autre côté M. Marianini reconnaît lui-même le principe de la difficulté de passage qu'offre l'hétérogénéité des substances. Quant à ce qui se rapporte à l'expérience de la page 143, si j'avais été présent à l'expérience décrite à la page 152, je trouverais probablement la clef de cette difficulté; car je ne suis pas sûr de me faire une idée juste de l'appareil. En tous cas je dois observer, *a*) qu'une masse plus ou moins étendue d'eau, employée comme conducteur, paraît ne diminuer nullement l'intensité de l'ε qui la traverse; témoin la grande expérience de M. Basse à Hameln, qui conduisit les ε de la pile, l'une par l'eau de la rivière Havel, sur 4000 pieds de longueur, et l'autre par un fil de métal isolé, de même longueur. Au moment où il réunit les bouts de ces conducteurs, il obtint les convulsions de la grenouille, l'inflammation de la feuille d'or, la divergence à l'électromètre. *b*) Que cette indifférence des longueurs ou des masses, cesse dès qu'il ne s'agit point de passage, mais de translation des deux ε, comme je l'ai prouvé plus haut. *c*) Qu'il ne faut pas admettre qu'en augmentant à volonté la résistance des substances hétérogènes, l'on augmente toujours la tension électrique de la translation, comme M. Marianini paraît le penser. Si la translation de chaque ε vers son pôle, se fait par distribution et non par communication, il est clair qu'il n'existe qu'un certain degré de difficulté qui puisse produire le maximum d'effet pour un nombre donné de couples et pour une intensité donnée dans chaque couple. Le condensateur à lame d'air en fournit la

preuve ; si, par exemple, pour un degré quelconque de tension à l'électromètre, une distance de $\frac{1}{10}$ ligne entre les plaques du condensateur fournit le maximum de divergence de la feuille d'or, $\frac{2}{10}$ ne fourniront que la moitié de la divergence, comme je l'ai prouvé par des expériences directes. De même, si l'on enduit d'une couche de vernis extrêmement mince les surfaces sèches des deux métaux, ou d'un seul dans la pile voltaïque, l'effet total est réduit presque à rien. Dans l'un et l'autre cas l'on a trop augmenté les résistances, et les deux ε développées et en présence sur les surfaces métalliques ne peuvent plus exercer la même action l'une sur l'autre et même aucune si l'on augmente encore davantage les résistances. J'ai détaillé ces principes dans mes ouvrages et je regrette qu'ils ne soient pas connus des physiciens qui ne lisent pas l'allemand.

Il est encore une autre source d'explication du phénomène de la translation, source au reste qui peut-être n'est pas applicable dans tous les cas ; c'est le fait que, lorsqu'on électrise deux plaques de même dimension, l'une de zinc, l'autre de cuivre, au moyen d'une bouteille de Leyde légèrement chargée, dont on fait passer l'ε simultanément aux deux plaques, par un conducteur métallique en forme de $>$, le cuivre se charge bien plus fortement que le zinc, ou plutôt reçoit une plus grande quantité d'électricité. En touchant l'électromètre avec ces plaques, la moyenne de 34 expériences donna 59° sur le cuivre et 14° sur le zinc. Ce phénomène diffère essentiellement de celui de la force conductrice, et est analogue à ce que l'on nomme la capacité des corps pour la chaleur ;

et l'on peut dire en effet que le cuivre a plus de capacité pour l'électricité que le zinc.

A la page 153 (§ 37), M. Marianini attaque le principe du retour des électricités, dont M. de La Rive se sert pour expliquer la décomposition de l'eau. Mais il me paraît douteux que l'expérience des couples inactifs ajoutés aux 80 couples actifs fasse preuve. D'abord j'ignore ce que M. Marianini nomme couples inactifs. Les vases pleins d'eau étaient-ils joints par des arcs de métal ou par des tubes pleins d'eau ou des substances hygrométriques saturées d'eau? Dans le premier cas, il doit y avoir eu à chaque arc métallique une décomposition d'eau, et il ne serait pas étonnant que 60 de ces décompositions eussent absorbé toute l'électricité libre. Dans le second cas, les fils humides et les tubes étroits de verre pleins d'eau offraient aux électricités des passages trop étroits pour y passer sans essuyer à chacun un déchet considérable. Je me suis souvent aperçu que l'électricité, qui doit traverser un liquide, exige une certaine latitude pour passer sans perte. Je ne puis détailler à présent ces expériences, parce que je n'en ai pas tenu registre, regardant ce fait comme ne pouvant échapper à aucun physicien. L'expérience sur la Havel, que je viens de rapporter, prouve que la largeur de la nappe liquide qui sert de conducteur ne peut être trop grande ou du moins ne nuit pas sensiblement à l'effet, quoique la largeur et la profondeur d'une rivière soient énormes, comparées à celles de nos appareils. Ainsi, dans l'expérience de M. Marianini, les électricités, arrêtées par 60 canaux étroits, ont dû refluer sur l'électromoteur, ou plutôt elles n'ont pu le

quitter, et se sont trouvées dans le même cas où elles se trouvent lorsque les deux extrémités sont isolées. M. Marianini pourrait se persuader de la justesse de cette observation s'il voulait bien faire passer les électricités au travers d'un seul vase dont la longueur fût égale à la somme des diamètres des 60 verres et la coupe verticale égale à celle d'un des verres.

Mon explication de la décomposition de l'eau est différente de celle de M. de La Rive, et, si j'ose le dire, porte le caractère de la simplicité et du naturel. La couche d'eau interposée entre les deux pointes métalliques, est un isolateur imparfait pour les deux élect. qui s'avancent l'une vers l'autre le long des pointes. Si elle était un isolateur absolu, ces deux élect. n'auraient aucune influence l'une sur l'autre, comme les élect. de la pile de Volta sur le condensateur de Lichtenberg dont les plaques seraient éloignées de plusieurs pouces l'une de l'autre. Nous avons vu plus haut qu'à 20 pouces de distance l'eau n'isole point encore complètement l'action d'une pile de 100 couples et chargée d'une solution saturée d'ammoniaque ; à $\frac{1}{4}$ de ligne de distance, la décomposition est également presque insensible. Dans le premier cas, la majeure partie des élect. se combine dans la pile ; dans le second, entre les pointes. L'électricité de la machine électrique, dont l'énergie est incomparablement plus considérable, se comporte de même à la décharge dans l'air. Si le déchargeur est à une petite distance du conducteur, les étincelles sont faibles, une grande partie de l'élect. se perdant par communication ; la force des étincelles augmente par contre avec la distance, jusqu'à ce que celle-ci devienne trop grande pour per-

mettre l'action de l'électricité de la machine sur l'électricité naturelle du déchargeur.

Ainsi les deux élect. s'accumulent au bout des pointes, comme sur le condensateur, en aussi grande quantité et tension que la couche isolante le permet, et la décomposition de l'eau se fait à la pointe positive par l'affinité de +ε pour l'oxigène de l'eau à qui elle donne la forme de gaz, et à la pointe négative par l'affinité de —ε pour l'hydrogène de l'eau à qui elle donne la forme de gaz. Cette explication si simple, qui n'est que l'expression du phénomène tel nos sens nous l'offrent, ne me paraît nullement sujette aux objections de M. Marianini, et je puis assurer qu'après 30 ans, après avoir lu à peu près tout ce que l'on a écrit sur cette question et sur la pile voltaïque en général, je n'ai trouvé encore aucune raison pour la rejeter, toutes les autres explications proposées me paraissant plus compliquées, moins conformes à ce que nous savons de plus précis et sujettes à des objections irréfutables.

Après avoir fait ses objections et fourni ses preuves de fait, M. Marianini ajoute quelques réflexions sur lesquelles je prie leur judicieux auteur de me permettre quelques remarques.

Il dit (p. 154) : *Le phénomène de la décomposition de l'eau est du nombre de ceux qui dérivent non-seulement de la tension, mais aussi de la rapidité de la circulation électrique. En conséquence, si l'une ou l'autre vient à diminuer, toutes choses égales d'ailleurs, la force décomposante de l'appareil faillit pareillement.*

J'ose assurer d'après de nombreuses expériences que

la grandeur de la tension électrique est à peu près indifférente pour la décomposition de l'eau, pourvu qu'il y ait une tension. Voici les faits : J'ai opéré cette décomposition avec 3 couples d'une pile voltaïque de 3 pouces de diamètre chargée d'eau saturée de sel ammoniac. Comme la pile entière donnait 3° à l'électromètre à feuilles d'or, la divergence pour ces trois plaques ne montait pas tout-à-fait à 6 minutes (1). Au contraire la pile de Zamboni, qui donne de si grandes tensions, ne produit ordinairement point cette décomposition. Une pile de 1000 couples, dont la tension m'a déchiré la feuille d'or de l'électromètre, et qui dans les cas où la feuille résistait à cette violente impulsion, produisait pendant une minute jusqu'à 60 divergences, et chaque divergence composée de deux chocs successifs contre le déchargeur placé tellement que la feuille d'or devait diverger de 80 degrés pour l'atteindre ; qui à 2 pouces de distance faisait diverger les feuilles d'un autre électromètre de 4 lignes ; cette pile d'une si prodigieuse tension n'a pas décomposé un atome d'eau, n'a pas produit la moindre bulle de gaz visible à la loupe. J'ai en outre condensé de cette électricité sur une bouteille de Kleist, mais tout aussi inutilement. La pile n'opérait d'effet ni sur la langue ni sur les yeux. Ses pôles, appliqués à une

(1) Je tiens à la loi des distances simples, non à celle des carrés, promulguée par Coulomb, lorsqu'on emploie des électromètres à pendule : la loi de Coulomb n'est vraie que pour les électromètres à balancier. Ce n'est pas ici le lieu de rapporter mes expériences et celles d'autres physiciens, ni la preuve mathématique que je crois pouvoir en donner.

grenouille préparée, y produisaient à peine quelques frémissemens, tandis qu'une simple paire d'argent et de cuivre produisait les convulsions ordinaires. Le seul effet chimique que j'aie pu obtenir fut l'inflammation d'une parcelle de feuille d'or à peine visible, et qui s'annonçait par une étincelle verdâtre. M. Jaeger de Stuttgardt a construit une pile de 12000 couples sans pouvoir obtenir la décomposition désirée, de sorte qu'il s'était établi en Allemagne l'opinion que la pile de Zamboni ne peut décomposer l'eau, d'où quelques-uns tiraient la conséquence que l'électricité de cette pile diffère spécifiquement de celle de Volta. Enfin ce ne fut qu'avec une pile de Zamboni de 32000 couples, et dont j'avais poussé la tension aussi haut que possible, que je suis parvenu à opérer cette décomposition à la vérité d'une manière décidée, mais avec si peu d'énergie que les bulles d'air n'avaient pas $\frac{1}{7}$ de ligne de diamètre, ne se suivaient qu'une à une à chaque pointe d'or et se renouvelaient si lentement que je pouvais les compter très-facilement.

La raison de cette extrême faiblesse de décomposition est la petite quantité d'électricité que la pile de Zamboni fournit. En effet, j'ai cherché de deux manières la proportion des quantités d'électricité de cette pile et de celle de Volta, et j'ai trouvé que lorsqu'on suppose toutes les conditions égales de part et d'autre, avec cette seule différence que celle-ci était chargée avec une solution saturée de sel ammoniac et celle-là sans autre fluide que l'air ambiant à un degré moyen d'humidité, la pile de Volta fournit dans un temps donné au moins 1630 fois plus d'électricité que celle de Zamboni. Il paraît donc bien

prouvé par ces faits que le phénomène de la décomposition de l'eau ne dépend pas de la tension électrique.

Quant à la *rapidité de la circulation*, j'avoue ne pas comprendre cette expression ; car nous n'avons aucune mesure pour la vitesse du mouvement de la matière électrique, l'expérience faite sur la Havel ayant prouvé que ce mouvement est tel qu'un espace de 4000 pieds par l'eau et autant par un conducteur métallique est parcouru dans un instant indivisible pour notre sensation. Si M. Marianini entend par ce mot la quantité d'électricité qui se développe dans un temps donné, alors je suis parfaitement de son opinion ; et comme cette quantité dépend de l'énergie des progrès de l'oxidation et de l'étendue des surfaces oxidées, tout étant d'ailleurs égal, il s'ensuit que la décomposition de l'eau par l'électromoteur est l'effet de l'oxidation.

M. Marianini dit à la page 156 : *Ainsi M. le professeur Zamboni, en faisant conspirer l'action électromotrice des conducteurs de deuxième classe avec celle des conducteurs métalliques, donna à ses piles sèches une force qu'autrement on n'avait jamais pu obtenir*. Après les phénomènes qui viennent d'être allégués, j'espère que l'on ne croira plus que les piles de Zamboni ont plus de force que les piles de Volta chargées d'acides ou de sels. La tension des piles de Zamboni est à la vérité plus grande que celle des piles de Volta ; mais aussi on les construit d'ordinaire avec autant et plus de milliers de couples que celles-ci de centaines. J'ai prouvé en outre que les mouvemens mécaniques produits par les piles de Zamboni se réduisent à très-peu de chose quant

à la vraie résistance à vaincre, et que ceux que l'on produit par les piles de Volta sont plus considérables.

Au reste, je ne disconvieus pas que lorsqu'on charge la pile de Volta avec de l'eau distillée, son énergie ne soit fort au-dessous de celle de la pile de Zamboni quant à la tension, toutes choses d'ailleurs égales ; mais cela tient à d'autres causes que la réunion des conducteurs de première et deuxième classe. Car la pile de Zamboni composée de papier de faux or (cuivre) et de feuilles de zinc, qui égale au moins en énergie celle qui contient du miel avec du tritoxide de manganèse, est, quant à la nature des substances, parfaitement identique avec la pile de Volta. Je puis assigner deux causes de cette supériorité de tension.

La première est que la vapeur d'eau (et nous allons bientôt voir que c'est elle qui décide) qui pénètre le papier de la pile de Zamboni est beaucoup plus imprégnée d'oxigène atmosphérique que l'eau. Elle touche le gaz atmosphérique par des surfaces qui sont des millions de fois plus grandes que celle avec laquelle une portion d'eau contenue dans un vase se trouve dans le même contact : et comme c'est l'oxigène atmosphérique qui dans l'un et l'autre cas produit l'oxidation, il est naturel que cette action soit plus énergique dans la pile de Zamboni que dans celle de Volta.

La seconde est la flexibilité des feuilles qui composent les piles de Zamboni qui facilite ou plutôt rend plus parfaite la translation des électricités. Nous avons vu plus haut (dans l'explication de la marche des deux élect. dans la pile de Volta) que les plaques inflexibles se touchent en plusieurs points, laissant du reste entre leurs

surfaces des couches d'air qui produisent l'isolement des deux électricités. Dans les piles de Zamboni, les points de contact n'existent pas ; les feuilles sont à la surface métallique entièrement séparées l'une de l'autre et portées par la couche d'air adhérente. J'ai découvert ce paradoxe par une expérience très-simple. J'avais renfermé une pile de 1000 couples dans un tuyau de verre, dont les viroles qui en fermaient les orifices supérieur et inférieur étaient munies chacune d'un robinet pour en soutirer l'air au moyen de la pompe pneumatique et y introduire d'autres gaz. La pile était duement pressée par un ressort qui formait en même temps la communication avec la virole supérieure. Lorsque je dilatais l'air, la pile s'affaissait aussitôt, et se relevait ensuite dès que j'ouvrais le robinet supérieur. Or, cet effet ne peut être attribué au ressort des feuilles de papier d'or et d'argent, puisque ces feuilles se trouvaient constamment sous l'action égale du ressort, qui était contrebalancée par l'élasticité de l'air dans l'état ordinaire et qui surmontait cette élasticité dès que l'air était raréfié. Ainsi les couches d'air intercepté supportaient le poids de la pile et l'effort du ressort sur tous les points de la surface des feuilles ; car s'il eût existé de vrais points de contact capables de résister au poids de la pile et à l'effort du ressort, la pile ne se serait pas affaissée par la raréfaction de l'air.

M. Marianini nomme la pile de Zamboni une *pile sèche*. Il n'y a point à disputer sur le mot, si l'on n'entend par là qu'une pile dans laquelle on n'introduit pas expressément un liquide ; ce serait un nom de baptême. Mais jusqu'en 1817, où je publiai mes expériences sur

cette espèce de pile, tous les physiciens la déclaraient sèche dans le sens strict, et plusieurs en tiraient un argument victorieux contre la théorie chimique de l'électricité, sans songer qu'une couche de miel et de poudre de tritoxide de manganèse ne peut pas exister sans humidité dans un air qui en contient. L'on se crut bientôt justifié contre cette objection par les piles de ce genre où l'on n'offrait que deux métaux à l'électricité dite de contact, sans songer de nouveau que le papier, même collé, est très-hygrométrique, et que la vapeur d'eau qu'il attire s'y condense en forme de liquide. On a même séché ces piles auprès d'un poêle chaud, dans l'idée d'en expulser toute l'humidité, sans songer de nouveau que ce procédé est celui d'une blanchisseuse et non celui d'un physicien. Mes expériences, commencées en novembre 1815 et publiées en 1817 dans le journal allemand de Gilbert (*Annalen der Physik*, t. LV, p. 165), ont ramené les physiciens allemands sur ce point. Mais comme elles paraissent n'être connues ni en France ni en Italie, je vais en fournir les résultats principaux aussi succinctement que possible.

Après quelques expériences préalables pour apprendre à connaître la marche de ces appareils sous l'influence de divers degrés d'humidité, je fis trois expériences formelles de dessèchement en plaçant les piles dans un appareil muni d'une bonne quantité de chaux vive (1)

(1) Je me sers de chaux vive et non de muriate de chaux, parce que je me suis aperçu que, quoique le muriate dessèche d'abord plus vite, il n'effectue pas vers la fin le dessèchement aussi parfaitement que la chaux pure.

étendue sur de grandes surfaces. Mon hygromètre à soie indiquait les degrés d'humidité et un électromètre à feuilles d'or les degrés de tension électrique. L'effet fut que lorsque l'hygromètre indiquait encore 20 à 22 degrés, la tension électrique, mesurée à l'électromètre et au condensateur, se trouva nulle. J'observe qu'en employant ces deux instrumens je les laissais en communication avec la pile aussi long-temps qu'il fallait d'ailleurs pour leur donner toute la tension que la pile pouvait avoir elle-même.

Puis je fis 5 à 6 expériences d'humectation en plaçant les piles dans le même appareil avec des surfaces d'eau aussi considérables que l'étaient les surfaces de chaux dans les expériences précédentes. Lorsque l'hygromètre fut arrivé à 100 degrés, je retirai la pile, et l'électromètre indiqua presque 0° à cause de l'humidité qui couvrait l'extérieur de la pile et les surfaces métalliques des couples. Au bout de quelques minutes, il s'éleva et offrit enfin les phénomènes frappans que j'ai cités plus haut à l'occasion de la décomposition de l'eau. Cet état de tension violent dura plusieurs heures, au point que 4 heures $\frac{1}{2}$ après la feuille d'or heurtait encore 17 fois par minute contre le déchargeur, retombant à chaque fois d'environ 15 degrés.

C'est donc de plein droit que je nie que la pile de Zamboni soit une pile sèche, dès qu'elle fournit des résultats électriques, c'est-à-dire dans le sens du physicien. Elle ne donne aucun effet, même sur le condensateur, lorsqu'elle contient encore 20° d'humidité à l'hygromètre de soie. Dès que l'humidité augmente, la tension électrique devient sensible et monte avec l'humidité

jusqu'aux degrés presque incroyables que j'ai indiqués; et lorsqu'elle perd de nouveau son humidité, la tension électrique diminue de nouveau, de sorte qu'il est évident que l'action électrique de cette pile dépend entièrement de l'humidité dont elle est imprégnée.

Si donc la pile de Zamboni n'est pas une pile sèche, si elle ne produit aucune tension sans le concours de l'eau (car j'ai déjà observé que la vapeur d'eau condensée sur des corps hygrométriques est de l'eau liquide), et si cette eau hygrométrique rehausse l'effet électrique à mesure qu'elle augmente, *l'on doit considérer ce genre de piles comme une preuve directe pour la théorie chimique et contre la théorie de l'électricité de contact*, d'autant plus que les tensions observées dans les piles de Zamboni surpassent énormément tout ce que les électromoteurs en forme de piles, d'auges, de gobelets, etc., nous offrent.

Si M. Marianini se trouvait avoir quelques objections à faire contre ces expériences, je ne pourrais que le prier de vouloir lire auparavant mon Mémoire sur les piles de Zamboni, qui se trouve dans le journal allemand cité. Il se persuadera, j'espère, que les expériences que j'ai décrites sont faites avec toute l'exactitude que comporte le sujet. Je serai également charmé qu'il veuille honorer ce Mémoire des remarques qu'il jugera à propos de faire, sentant et ayant même dit que je ne l'ai pas toujours compris comme il pourrait le désirer. Je me bornerai à ajouter la réflexion suivante qui concerne la question qui nous occupe, dans son sens le plus général.

Les expériences que j'ai faites autrefois sur l'élément de la pile, sur la pile même de Volta et sur la pile de

Zamboni, celles que MM. Nobili, de La Rive, Marianini et autres ont faites récemment, fournissent des preuves irrécusables pour la théorie chimique, tant que l'on s'en tient à des phénomènes qui ne sont pas très-compliqués, car j'ai ramené la plus grande partie de ceux de M. Marianini à cette théorie. Ceux qui paraissent encore douteux, tels que ceux que présente l'ammoniaque, sont compliqués et leur explication dépend de connaissances qui nous manquent, d'expériences encore à faire, comme je l'ai indiqué. Le hasard ou l'industrie des sectateurs de la théorie de Volta nous offriront peut-être encore de ces phénomènes compliqués, dont l'explication ne se trouve pas sur-le-champ. Devrons-nous en conclure que la théorie chimique ne soit pas la vraie? N'est-il pas plutôt de notre devoir de multiplier nos connaissances pour trouver les explications dans le sens de cette théorie? Car si toutes les expériences citées et tant d'autres ne sont pas controuvées, si tous les physiciens qui les ont publiées (et tous, hors M. de La Rive et moi, étaient partisans de l'électricité de contact) n'ont pas été trompés dans leurs observations et n'ont pas voulu nous tromper, l'hypothèse de Volta est décidément une erreur et doit céder le champ à la théorie chimique. Qu'aurions-nous dit des astronomes d'il y a 40 ans qui auraient nié la théorie du mouvement des planètes que l'immortel Newton nous a donnée pour retourner aux tourbillons de Descartes, parce qu'alors quantité d'anomalies semblaient déposer contre ce système, jusqu'à ce que le génie de La Place eût ramené ces anomalies à la loi générale? Cessons de disputer pour disputer.

Enfin je dois relever une erreur de M. Pfaff, qui dit

dans son Mémoire dirigé contre les expériences de M. de La Rive, inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, que la pile de Zamboni ne peut pas charger un condensateur. Je viens de citer des expériences où j'ai chargé mon condensateur avec cette espèce de pile, et j'en pourrais citer beaucoup d'autres. J'ai, en outre, chargé des bouteilles de Leyde à plusieurs reprises dans les expériences que j'ai faites pour déterminer la proportion de la quantité d'*ε* produite par les deux espèces de pile dans un temps donné. M. Pfaff n'aurait-il pas négligé d'attendre quelques minutes pour observer la charge, croyant peut-être qu'elle doit avoir lieu aussi promptement que par la pile de Volta? Peut-être aussi que son condensateur ne se chargeait réellement pas. Si je ne me trompe, il emploie pour son condensateur des plaques de laiton enduites d'une couche de vernis extrêmement mince, et il est possible que ces couches, qui offrent assez de résistance pour 3 ou 4 degrés de l'électromètre à feuilles d'or, en offrent trop peu pour des charges de 20, 30 degrés et plus. Si cela est, je prends la liberté de lui conseiller d'augmenter l'épaisseur de la couche de vernis; alors probablement l'expérience lui réussira.

Je croyais avoir terminé ce Mémoire (et il l'est en effet quant au travail de M. Marianini) lorsque je reçus le cahier de novembre 1830 des *Annales de Chimie* où M. Charles Matteucci annonce une nouvelle découverte concernant la décomposition des sels métalliques à l'aide de la pile voltaïque. Cette nouvelle découverte se trouve signalée en peu de mots dans mes Principes de physique

allemands, t. II, p. 582, imprimés il y a 20 ans, et depuis décrite plus au long dans mes *Entretiens sur la Physique*, t. V, p. 161, imprimés en 1822. Dans ce dernier ouvrage je parcours

1°. La décomposition des acides, et je fais voir que dans celle de l'acide sulfurique délayé d'eau, le fil de platine négatif ne fournit pas de gaz hydrogène, mais qu'il se forme à cette pointe un amas de soufre et que c'est à l'*hydrogène naissant* qu'on doit cette décomposition de l'acide. Il serait intéressant d'étendre cette expérience à tous les acides dont la base est une substance à l'état solide.

2°. L'action de la pile sur la solution du tournesol partagée en deux petits gobelets communiquant ensemble par quelques fils de lin ou du papier mouillés. Je dis que l'hydrogène naissant est la cause du bleu plus foncé qui se produit dans le godet en communication avec le pôle négatif de la pile, parce que ce gaz y décompose le peu d'acide qui se trouve dans le tournesol, et lui ôte la couleur foncée qu'il a naturellement et qu'on lui rend d'ailleurs par un peu d'alcali.

3°. La réduction à l'état métallique de plusieurs métaux à l'état de sel. Mes expériences ont eu lieu sur l'acétate de plomb, le nitrate d'argent et le sulfate de cuivre. Dans tous ces cas, il ne paraît pas de gaz hydrogène, et j'attribue la réduction de ces végétations métalliques à l'*hydrogène naissant* qui s'empare de l'oxigène des oxides pour produire de l'eau.

4°. La décomposition des alcalis par la pile, que j'attribue également au *gaz hydrogène naissant*, qui s'empare de l'oxigène des alcalis et par là met à nu le métal;

car cette décomposition n'a pas lieu sans l'intervention de l'eau.

Ainsi je connaissais ce principe de l'action du gaz hydrogène naissant depuis plus de 20 ans, l'ayant même appliqué à l'explication de quatre phénomènes différens.

La décomposition des sels neutres en acide et en base ne ressort pas de ce principe, mais s'explique par la théorie de l'eau suroxigénée et de l'eau surhydrogénée, qui se forment, la première au pôle négatif, la seconde au pôle positif.

Cette Note prouvera, j'espère, que dans ma théorie des électromoteurs, je n'ai négligé aucun des phénomènes capitaux qui s'y rapportent. Je suis charmé de voir mes vieilles idées de 20 et 30 ans, condamnées à l'oubli par le fanatisme des apôtres de l'hypothèse de Volta, reparaître dans les travaux de mes jeunes contemporains.

SUR *l'Estimation de la force décolorante du chlorure de chaux.*

PAR M. MAROZEAU,
Ancien Élève de l'École Polytechnique.

(Lu à la Société philomatique le 21 mai 1831.)

LE *chlorure de chaux solide*, connu aussi sous le nom de *sous-chlorure*, est employé dans un grand nombre d'arts industriels. A l'état de pureté, il renferme par kilogramme $101^{l},71$ de chlore supposé à la température de 0 et à la pression de $0^{m},76$; mais celui du commerce en contient ordinairement une proportion

moins considérable. Cette proportion, qui est très-variable, constitue la richesse, *le titre* du chlorure, et par suite sa valeur commerciale.

L'estimation du titre du chlorure de chaux est donc d'une grande importance ; aussi a-t-elle fixé l'attention de plusieurs chimistes.

M. Welter est le premier qui ait proposé de faire servir à cette estimation l'action décolorante que le chlore, mis en liberté par les acides, exerce sur les couleurs végétales ; et il fit choix, à cet effet, de l'indigo en dissolution dans l'acide sulfurique (1).

Mais ce mode d'épreuve était loin d'être généralement adopté, lorsqu'en 1824, M. Gay-Lussac en fit l'objet d'une instruction qu'il publia dans les *Annales de Chimie* (2). Cette instruction donne la description des instrumens ingénieux auxquels notre célèbre chimiste a donné le nom de *chloromètre*, et elle renferme tous les détails nécessaires pour qu'une personne étrangère aux connaissances chimiques puisse opérer avec l'exactitude que le procédé peut comporter.

Cependant, en introduisant dans la méthode de Welter le degré de précision dont elle est susceptible, M. Gay-Lussac n'a pu en faire disparaître entièrement deux causes d'erreurs qui y sont inhérentes et qui ont souvent une très-grande influence sur les résultats.

La première, indiquée par M. Welter, et rappelée par M. Gay-Lussac, tient aux modifications que subit l'action décolorante de la solution du chlorure de chaux,

---

(1) *Annales de Chimie*, t. VII, p. 383.

(2) *Id.*, t. XXVI, p. 162.

suivant le degré de vitesse avec lequel on opère. En général, il y a d'autant plus d'indigo décoloré que l'addition du chlorure est plus rapide; cependant il y a un point au-delà duquel une plus grande rapidité dans le mélange donne des résultats plus faibles. L'expression *verser rapidement*, dont se sert M. Gay-Lussac dans son instruction, ne présente donc pas la précision désirable, et l'on ne sera pas surpris que les estimations d'une même solution de chlorure, faites par le même opérateur, et, à plus forte raison, par diverses personnes, aient présenté des différences qui ont été au-delà de 30 pour cent (1).

Une autre circonstance qui tend encore à diminuer la précision des résultats du chloromètre, c'est la nature de la décoloration que le chlore fait éprouver à la liqueur d'épreuve. Quand l'action est complète, la couleur passe au brun : mais avant d'arriver à cette nuance, elle prend les teintes de vert intermédiaires, qui résultent du mélange de la couleur bleue de l'indigo non décomposé avec la couleur brune de celui qui a subi l'action du chlore; plus il reste d'indigo non décomposé, plus le vert est foncé ; plus la décomposition s'approche d'être complète, plus la nuance du vert s'éclaircit. L'Instruction indique *la teinte légèrement verdâtre* comme le point où l'on doit s'arrêter, mais cette indication manque encore de précision, et elle peut donner lieu à des écarts de plusieurs degrés ; elle est d'ailleurs une source de

---

(1) Mémoire de M. Morin, *Annales de Chimie*, t. XXXVII, p. 139.

discussions dans les transactions commerciales, et il est rare que le vendeur et l'acheteur soient d'accord sur la nuance normale.

Les graves inconvéniens que je viens d'exposer, et qui ont déjà été signalés à diverses reprises, font que le procédé de Welter, même avec les perfectionnemens qui y ont été apportés par M. Gay-Lussac, ne satisfait pas suffisamment aux besoins du commerce et de l'industrie.

Plusieurs tentatives ont été faites pour lui en substituer un autre qui offrît moins d'incertitudes; mais aucune des méthodes proposées n'a encore obtenu l'assentiment général. Il en est une, toutefois, qui méritait de fixer l'attention, et qui aurait peut-être été adoptée si l'auteur avait mis à la portée du public un dépôt de sa liqueur d'épreuve. On la trouve décrite dans un Mémoire de M. Morin, pharmacien à Genève, inséré dans le tome 37e des *Annales de Chimie*, et qui renferme une série d'observations intéressantes sur le chlorure de chaux. Cette méthode consiste à substituer au sulfate d'indigo une dissolution de chlorure de manganèse; le chlorure de manganèse et celui de chaux se décomposent; il se forme du chlorure de calcium qui reste dissous, du peroxide de manganèse qui se précipite et du chlore qui se dégage. En opérant avec une dissolution titrée de chlorure de manganèse, et en s'arrêtant à l'instant où l'on cesse d'obtenir un précipité, on conçoit que l'on peut déduire la richesse du chlorure de chaux de la quantité de solution employée. M. Morin affirme que ce procédé lui a toujours réussi, et je suis porté à croire qu'il est de beaucoup préférable à celui de Welter.

Cependant, pour opérer avec quelque exactitude, et pour saisir le point précis où l'addition d'une nouvelle portion de chlorure de manganèse ne donne plus de précipité, il est indispensable de se servir de filtre et d'opérer des lavages faits avec soin ; il faut donc consacrer à un essai un temps assez considérable, et avoir recours à des manipulations plus délicates que ne doit le comporter un mode d'épreuve destiné au commerce. M. Morin fait observer que le temps apporte quelque altération dans la dissolution de manganèse ; mais qu'elle est peu considérable, qu'il est toujours facile de la constater par l'inspection, puisqu'il se forme un dépôt, et qu'alors on peut avoir recours à une nouvelle dissolution. Il observe, en outre, que le sulfate d'indigo n'est pas lui-même exempt d'altération ; ce qui est vrai ; et j'ajouterai que l'altération que peut subir cette liqueur est plus difficile à apercevoir, parce qu'elle n'en change pas l'aspect.

Ayant eu de fréquentes occasions de déterminer le titre du chlorure de chaux, j'ai pu apprécier, par mon expérience, les inconvéniens des deux méthodes que je viens d'analyser. Long-temps j'ai cherché infructueusement à leur en substituer une autre qui fût exempte des mêmes causes d'erreur, ou des mêmes difficultés d'exécution, et je crois être enfin parvenu à résoudre ce problème.

On sait que le proto-chlorure de mercure est insoluble dans l'eau, et même dans l'acide hydrochlorique ; mais que le chlore, en le faisant passer à l'état de deuto-chlorure, en opère la solution complète. C'est sur ces deux propriétés qu'est basé mon procédé.

Que l'on prenne une solution de proto-nitrate de mer-

cure ; qu'on lui ajoute une quantité d'acide hydrochlorique plus que suffisante pour précipiter tout le mercure à l'état de proto-chlorure ; qu'on verse enfin dans le vase qui renferme le précipité et la liqueur acide dans laquelle il s'est formé , une solution de chlorure de chaux : le chlore, mis en liberté, se portera sur le proto-chlorure de mercure, et le précipité disparaîtra complètement, si le chlorure de chaux a été employé en quantité suffisante. Si l'on opère d'ailleurs sur des solutions de nitrate de mercure et de chlorure de chaux, faites dans des proportions connues , si enfin on note les quantités de ces solutions qui réagissent l'une sur l'autre, on comprend que le titre du chlorure pourra être déterminé.

C'est , en effet, ce qui a lieu , et de la manière la plus nette. Si l'on ajoute par portions la solution de chlorure de chaux, et que l'on ait soin d'agiter constamment pour multiplier les points de contact entre le chlore qui se dégage et le précipité de proto-chlorure de mercure, le chlore se porte en entier sur ce précipité , comme on le reconnaît par l'absence de toute odeur ; le précipité diminue graduellement, et on arrive bientôt à l'instant où l'addition d'une goutte de chlorure de chaux en opère la disparition totale, et rend la liqueur parfaitement limpide.

Frappé de la simplicité de ces résultats, j'ai entrepris un assez long travail pour amener ce nouveau procédé au degré de perfection dont il est susceptible.

J'ai pensé d'abord qu'il convenait de ne pas s'écarter de l'unité admise pour le titre du chlorure, et qu'il fallait aussi conserver les instrumens qui composent le

chloromètre, et qui joignent au mérite d'une grande exactitude celui d'un emploi très-commode. Mais comme la nature du nouveau procédé exige que l'on opère sur une quantité fixe de la liqueur d'épreuve, et que les variations se portent sur la solution du chlorure de chaux, j'ai destiné la pipette à la liqueur d'épreuve et la burette à la solution de chlorure (c'est l'inverse de ce qui se pratique dans le procédé de Welter). Ainsi j'ai pris pour base constante de mes essais une mesure de proto-nitrate de mercure égale en volume à la capacité de la pipette, qui est 2^{ce},5. Ma solution de chlorure de chaux est celle que l'on obtient en dissolvant dans un demi-litre d'eau 5 grammes de chlorure de chaux solide.

Il me restait à fixer le degré de concentration de ma dissolution mercurielle, en me guidant sur la capacité de la burette destinée à contenir le chlorure de chaux; car cette capacité, qui n'est guère au-dessus de 50 centimètres cubes, me donnait les limites entre lesquelles doivent être comprises toutes les variations de volume correspondant aux degrés du chlorure.

C'est d'après cette considération que j'ai pris pour liqueur d'épreuve une solution de proto-nitrate de mercure renfermant 0^{g},036 de mercure pour 1 cent^{e}cube; de sorte que 2^{cc},5 de cette liqueur (c'est la quantité renfermée dans la pipette) exigent 0^{l},005 de chlore pour former du proto-chlorure, et une égale quantité pour passer à l'*état* de deuto-chlorure.

Cela posé, si l'on a du chlorure de chaux à 100°, et que l'on en dissolve 5 grammes dans un $\frac{1}{2}$ litre d'eau, chaque demi-centimètre cube de la dissolution (ou, ce qui revient au même, chaque unité de volume de la

burette) contiendra o ,0005 de chlore; par conséquent il en faudra 5 centimètres cubes, ou 10 divisions de la burette, pour fournir les 0^l,005 de chlore nécessaires à la transformation en deuto-chlorure, du précipité formé par l'acide hydrochlorique dans une mesure de la liqueur d'épreuve.

Ainsi l'emploi de 10 divisions de chlorure de chaux indique du chlorure à.................... 100°.

Celui de 20 divisions indiquera évidemment un titre moitié du précédent, c'est-à-dire,... 50°.

40 divisions correspondront à un chlorure de 25°.

Et ainsi de suite.

C'est-à-dire, qu'il existe un rapport inverse entre le titre du chlorure et le nombre des divisions employées; d'où il est facile de déduire le titre d'un chlorure correspondant à un nombre de divisions quelconque (1). La table jointe à l'Instruction indique cette correspondance. Cette table donne lieu à quelques observations.

Entre 100 et 85°, les volumes de la solution de chlorure de chaux ne varient, en général, d'un degré à l'autre que d'un dixième de division; et ce n'est guère qu'au-dessous de 70° que cette différence est au moins d'un cinquième. Or, dans les burettes, dans celles du moins dont je fais usage, chaque goutte correspond à un cinquième de division; ainsi on ne pourrait évaluer avec exactitude une différence d'un degré qu'au-dessous

---

(1) Si l'on nomme x le nombre des divisions de la burette correspondant à n degrés, on aura : $x = \frac{1000}{n}$.

de 70° ; et pour les degrés supérieurs, on courrait risque de faire une erreur plus considérable.

Mais il est facile de remédier à cet inconvénient, lorsque l'on sait à l'avance que le chlorure sur lequel on opère est compris dans cette dernière limite ; car il suffit de s'arranger de manière à avoir à employer de plus grandes quantités de la solution de chlorure, soit en diminuant la force de cette solution, soit en augmentant la proportion de la liqueur d'épreuve. Ainsi, on ne prendrait que 2 grammes $\frac{1}{2}$ de chlorure que l'on dissoudrait dans 1 litre d'eau ; ou l'on opèrerait sur 4 mesures de la liqueur d'épreuve. Dans l'un et l'autre cas, on aurait à employer 4 fois plus de solution de chlorure, et les erreurs d'observation en auraient d'autant moins d'influence sur les résultats. On reviendrait ensuite au système suivant lequel la table a été calculée, en prenant le quart des divisions employées.

Au-dessous de 10 degrés, il se présente un inconvénient contraire, c'est-à-dire que les différences entre les nombres de divisions qui correspondent à deux degrés consécutifs croissent avec une telle rapidité que l'on serait conduit à opérer sur des volumes considérables, et à vider plusieurs fois la burette. On obvie facilement à cet inconvénient en décuplant, pour les chlorures de cette nature, la quantité de chlorure sur laquelle on opère ; c'est-à-dire en la portant à 50 grammes. La solution de ce chlorure se trouvant ainsi 10 fois plus forte, la proportion à en employer sera dix fois moins considérable, et l'on rentrera dans des limites convenables. La correspondance avec la table s'obtiendra d'ailleurs en décuplant le nombre des divisions employées.

Il est à observer qu'on aura bien rarement l'occasion d'opérer sur des chlorures d'un aussi faible degré.

On obtient la liqueur d'épreuve en préparant le nitrate de protoxide de mercure par la méthode ordinaire, c'est-à-dire qu'on traite le mercure en excès, à l'aide de la chaleur, par l'acide nitrique étendu; en ayant soin de prolonger assez l'ébullition, pour qu'il n'y ait plus de deuto-nitrate, dont la présence dans la liqueur nuirait à l'exactitude des résultats.

Pour amener la dissolution mercurielle au degré de concentration convenable, il faut commencer par en faire l'analyse. Cette analyse peut s'opérer avec une approximation suffisante par deux procédés très-simples.

L'un consiste à préparer, par l'un des moyens indiqués dans l'Instruction de M. Gay-Lussac, une dissolution de chlorure de chaux, renfermant un volume déterminé de chlore et ayant par conséquent un degré connu; et à chercher combien il faut de cette dissolution pour faire disparaître le précipité formé par l'acide hydrochlorique, dans une mesure de la liqueur d'épreuve. Si le chlorure est à 100°, et qu'on ait employé 10 divisions de la burette, la liqueur d'épreuve est au degré convenable; si on a employé une plus grande quantité, la liqueur d'épreuve est trop concentrée, et on lui ajoute la quantité d'eau nécessaire pour la ramener au degré normal.

L'autre méthode d'analyse est d'une exécution encore plus facile : elle est fondée sur la composition des chlorures de mercure, qui est telle qu'il faut autant de chlore pour former le proto-chlorure que pour faire passer le proto-chlorure à l'état de deuto-chlorure. Ainsi, lors-

qu'on aura déterminé combien il faut de chlore pour convertir une mesure de la liqueur d'épreuve en proto-chlorure, on saura qu'il en faut la même quantité pour transformer ce proto-chlorure en deuto-chlorure. Or, on sait que 5^{g},22 de chlorure de sodium contiennent 1 litre de chlore; en les faisant dissoudre dans 1 litre d'eau, on aura donc une solution renfermant sous le même volume la même quantité de chlore que celle que l'on obtiendrait en dissolvant dans $\frac{1}{2}$ litre d'eau 5 gram. de chlorure de chaux à 100°. C'est-à-dire que si la liqueur d'épreuve était au degré de concentration convenable, il faudrait juste 10 divisions de la burette de cette solution de sel marin pour en précipiter une mesure entièrement, comme il faudrait 10 divisions de chlorure de chaux à 100° pour faire disparaître ce précipité. On voit donc que la solution de sel marin, dont la préparation est très-simple, peut remplacer avec avantage les chlorures titrés dont on se sert dans la méthode de Welter.

J'ignore encore si un temps prolongé fait subir des modifications à la nouvelle liqueur d'épreuve; mais je me suis assuré que, pendant plusieurs mois, celle dont je fais journellement usage n'a subi aucune altération sensible. Je crois donc qu'elle peut se conserver indéfiniment, surtout si on a soin de la renfermer dans des flacons bien bouchés, et d'éviter les transvasemens. Au reste, il convient d'avoir toujours sous la main la dissolution de sel marin dont j'ai fait connaître l'usage, afin de vérifier de temps en temps le titre de la liqueur.

La pratique journalière que je fais de ce procédé m'ayant constamment donné des résultats satisfaisans,

j'ai pensé que la publicité pourrait en être utile ; et dans la vue de le mettre à la portée des personnes peu versées dans les connaissances chimiques, j'ai jugé nécessaire d'entrer dans des détails que l'on trouvera peut-être minutieux, mais qui m'ont paru indispensables pour lever toutes les difficultés qui ne manquent jamais de s'élever dans l'introduction des nouvelles méthodes.

INSTRUCTION *sur l'Emploi du proto-nitrate de mercure dans l'essai du chlorure de chaux.*

1°. *Description des instrumens.*

Les instrumens à employer sont ceux qui constituent *le chloromètre* de M. Gay-Lussac ; seulement *la pipette*, dont la capacité est de 2^{cc},5, est destinée à la liqueur d'épreuve, et *la burette*, graduée en $\frac{1}{2}$ cent. c., à la solution de chlorure de chaux (1).

2°. *Préparation de la liqueur d'épreuve.*

On expose dans un matras à l'action d'une douce chaleur, 50 grammes de mercure avec environ 10 grammes d'acide nitrique concentré étendu de 4 à 5 parties d'eau.

---

(1) Ces instrumens, exécutés avec une rare perfection, se trouvent à la fabrique de M. Collardeau, rue du Faubourg-Saint-Martin, n° 56. On peut aussi se procurer chez lui le mortier, les balances, et les vases de la capacité d'un demi-litre et d'un litre.

On soutient l'ébullition pendant une heure au moins, en ayant soin d'ajouter de l'eau à diverses reprises pour remplacer celle qui s'évapore ; quand les vapeurs qui se dégagent n'offrent plus d'odeur sensible, on retire du feu et on laisse refroidir. Ordinairement, lorsqu'on a opéré avec ces précautions, il ne reste pas de deuto-nitrate dans la liqueur ; cependant il faut avoir soin de s'assurer de la non-existence de ce sel, dont la présence serait très-nuisible. Pour faire cette vérification, on étend d'eau une petite portion de la liqueur, on précipite par un excès d'acide hydrochlorique pur, on filtre, et on ajoute à la liqueur claire un excès d'ammoniaque ; s'il n'y a point de précipité, ni de coloration légère, on en conclut que la liqueur est exempte de deuto-nitrate ; dans le cas contraire, il faut continuer l'ébullition sur le mercure.

Lorsqu'on s'est assuré que la dissolution mercurielle ne contient que du proto-nitrate, on l'étend de trois à quatre parties d'eau, et on la laisse reposer dans un endroit dont la température soit peu élevée ; du sous-nitrate se précipite, et du nitrate acide reste en dissolution. On filtre, et on enferme la liqueur dans un flacon bien propre et bouché à l'émeri.

Pour donner à cette liqueur le degré de concentration convenable, on fait dissoudre dans 1 litre d'eau 5^{g},22 de sel marin pur (1) et bien sec ; on prend avec la pipette une mesure de la dissolution de mercure, que l'on étend d'eau ; puis on met dans la burette la solution de sel marin, et on en ajoute à la liqueur d'épreuve jusqu'à

---

(1) On peut le purifier par des cristallisations répétées.

ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Il faut opérer avec précaution, surtout vers la fin de l'opération, et filtrer avec soin la liqueur pour mieux juger de l'effet produit par des additions nouvelles de sel marin; il ne faut pas changer de filtre, pour éviter des pertes de liqueur.

Je suppose que l'on ait employé un volume de dissolution de sel marin contenu juste dans 10 des divisions de la burette; la liqueur d'épreuve se trouverait alors au degré de concentration convenable; mais cette circonstance serait l'effet du hasard; ordinairement la solution mercurielle est plus concentrée, ce qui est indiqué par l'emploi d'un plus grand volume de la dissolution de sel marin. Si cette quantité s'était élevée à 20 divisions, on en conclurait que la concentration est 2 fois trop grande, et qu'il faut étendre la liqueur de son volume d'eau; si on avait employé 30 divisions, il faudrait ajouter 2 volumes d'eau, et ainsi de suite.

En général, soit n le nombre des divisions employées,

$$\frac{n-10}{10}$$

sera le nombre de volumes d'eau à ajouter à un volume de la liqueur d'épreuve, pour la ramener au degré convenable.

On pourrait encore remplacer le sel marin par une dissolution de chlorure de chaux obtenue par l'un des moyens indiqués par M. Gay-Lussac, et qui contînt un litre de chlore par litre de liquide. Il faudrait alors commencer par précipiter la mesure de nitrate de mercure, au moyen de l'acide hydrochlorique; puis ajouter

du chlorure de chaux, en agitant jusqu'à ce que le précipité disparût. Les proportions et les calculs indiqués pour le sel marin seraient entièrement applicables.

Quand, par l'addition d'une quantité d'eau suffisante, on a ramené la liqueur d'épreuve à un degré de concentration convenable, on l'enferme dans des flacons bien propres bouchés à l'émeri. Il convient que ces flacons aient une petite capacité, afin de mieux assurer la conservation de la liqueur. En prenant des flacons dont le goulet soit assez large pour permettre l'introduction de la pipette, on évitera la nécessité où l'on se trouverait, sans cette précaution, de transvaser la liqueur, ce qui ajouterait aux chances d'altération.

Toutes les fois qu'on plonge la pipette dans le flacon, il faut s'assurer qu'elle est sèche et bien propre.

Si l'on concevait quelque doute sur la bonté de la liqueur d'épreuve, il faudrait en vérifier le titre par la dissolution de sel marin.

3°. *Préparation de la dissolution de chlorure de chaux.*

On dissoudra 5 grammes du chlorure de chaux à essayer, dans un demi-litre d'eau, avec les précautions indiquées dans l'instruction de M. Gay-Lussac.

Alors chaque degré de la table indiquera l'existence d'un litre de chlore dans le chlorure.

4°. *Manière d'opérer.*

On prend avec la pipette une mesure de la liqueur d'épreuve (2 c. c. ½); on la fait couler dans un verre à

pied, et on y ajoute de l'eau de manière à remplir le verre aux trois quarts; on verse ensuite dans cette solution, en ayant soin d'agiter avec un tube de verre, de l'acide hydrochlorique étendu, jusqu'à ce que l'addition d'une nouvelle quantité d'acide ne forme plus de précipité, et l'on dépasse même un peu ce terme : enfin on remplit la burette jusqu'au zéro, avec la solution du chlorure de chaux, et l'on verse cette solution, par petites portions dans le verre contenant le précipité mercuriel, en agitant constamment, jusqu'à ce que le précipité ait entièrement disparu. Vers la fin de l'opération, il faut aller lentement et ne verser que goutte à goutte. On lit alors sur la burette le nombre des divisions employées, et on en conclut, au moyen de la table ci-jointe, le titre du chlorure.

Si on versait trop vite le chlorure de chaux, le dégagement du chlore serait trop rapide, et ce gaz, au lieu de se porter sur le précipité, pourrait se répandre dans l'atmosphère : l'odorat sera un guide suffisant à cet égard, et l'on sera toujours certain que l'opération aura été bien conduite quand il ne se dégagera aucune odeur. C'est surtout vers la fin de l'opération qu'il faut ajouter le chlorure de chaux avec réserve, et seulement après s'être assuré que la liqueur ne conserve plus aucune odeur de chlore. Un essai bien conduit dure de quatre à cinq minutes.

5°. *Modifications à apporter dans l'essai des chlorures dont le titre est au-dessus de 60° et au-dessous de 10.*

(a) *Chlorures au-dessus de 60°.*

Quand on a reconnu par un premier essai, ou quand on sait à l'avance que le degré d'un chlorure est supérieur à 60°, il convient, pour avoir des résultats plus exacts, d'opérer sur une dissolution de chlorure plus étendue; ainsi on ne prendra que 2gr,5 de chlorure, et on les dissoudra dans 1 litre d'eau; il en résultera une solution quatre fois plus faible que celle que l'on eût obtenue en opérant sur 5 grammes et sur $\frac{1}{2}$ litre : pour produire les mêmes résultats avec les deux solutions, il faudra donc employer quatre fois plus de la première que de la seconde; et comme c'est à celle-ci que s'applique la table, il faudra, pour que cette table puisse encore servir, dans le cas de la dissolution étendue, ne prendre que le quart des divisions qui s'y rapportent.

(b) *Chlorures au-dessous de 10°.*

Quand, au contraire, on aura à opérer sur un chlorure dont le titre sera très-bas, et surtout au-dessous de 10°, il faudra, pour éviter l'emploi d'une trop forte proportion de dissolution de chlorure, prendre 50 grammes de chlorure au lieu de 5 : puis, pour ramener les résultats à la base sur laquelle la table a été construite, multiplier par 10 le volume de la solution employée.

Quelques exemples éclairciront ce qui précède.

Supposons que l'on ait à essayer un chlorure, sur le

degré duquel on n'ait aucune donnée préliminaire ; on dissoudra dans $\frac{1}{2}$ litre d'eau 5 grammes de ce chlorure, et on opérera sur une mesure de la liqueur d'épreuve.

Si le nombre des divisions employées est, par exemple, entre 22 et 23, on en conclura de suite que le degré de la liqueur d'épreuve est un peu au-dessus de 44.

Mais si le nombre de ces divisions était compris entre 11 et 12, c'est-à-dire si le degré du chlorure se trouvait entre 90 et 83, on se trouverait assez embarrassé de préciser ce degré. Il faudrait alors procéder à un nouvel essai, en opérant sur 2 grammes $\frac{1}{2}$ de chlorure et 1 litre d'eau : supposons que pour ce deuxième essai le nombre des divisions employées tombe entre 47 et 46 ; on divisera ces nombres par 4, et on aura pour quotient 11,75 et 11,5 ; on cherchera dans la deuxième colonne de la table le nombre qui s'en rapproche le plus, et on trouvera 11,6, auquel correspond le degré 86, qui est celui du chlorure essayé.

Enfin, si on a employé plus de 100 divisions de la burette, sans avoir fait entièrement disparaître le précipité, on en conclura que le degré du chlorure est au-dessous de 10. Alors on recommencera l'essai sur 50 gr. de chlorure dissous dans $\frac{1}{2}$ litre d'eau. Supposons qu'avec la nouvelle solution on ait employé à peu près 13 divisions ; on multipliera ce nombre par 10 ; on verra que le produit 130 s'approche beaucoup de 125, nombre qui correspond dans la table au huitième degré, et l'on en conclura que le degré du chlorure est un peu au-dessous de 8.

6°. *Observation relative à l'emploi de l'acide hydrochlorique.*

L'acide hydrochlorique employé doit être pur autant que possible : il suffit d'en mettre un excès, pour que l'opération réussisse ; mais pour éviter des tâtonnemens, il est préférable de se servir toujours de la même quantité d'acide, au même degré de concentration. Celui dont je fais usage est à 2° ½ de Beaumé, et j'en emploie 1 cent. cube ½, pour précipiter une mesure de la liqueur d'épreuve.

CONCLUSION.

En se conformant à la marche qui a été indiquée et en ne négligeant pas le petit nombre de précautions qu'elle comporte, on sera certain d'obtenir le titre d'un chlorure, à moins d'un degré près.

Les degrés des chlorures du commerce sont en général cotés trop haut par les fabricans : pour justifier leurs évaluations, ils introduisent dans le procédé de Welter une modification qui, au premier abord, peut paraître de peu d'importance, et qui a cependant une influence très-marquée sur les résultats. Elle consiste à tremper dans la liqueur d'épreuve la pipette contenant le chlorure de chaux, au lieu de se contenter, comme le prescrit l'instruction, de souffler dans la pipette pour en faire sortir le chlorure ; de sorte qu'on fait agir sur la liqueur d'épreuve, non-seulement les 2c,5c, que l'insufflation ferait sortir de la pipette, mais encore toute la portion de liquide qui en tapisse les parois intérieures et extérieures. Cette manière d'opérer peut faire monter le degré de 15 à 20 p. %; avec la méthode nouvelle, on n'a pas à redouter d'erreur de cette nature.

TABLEAU *de correspondance entre les divisions de la burette et le titre des chlorures.*

DEGRÉS du chlorure.	NOMBRE des divisions de la burette.	DEGRÉS du chlorure.	NOMBRE des divisions de la burette.	DEGRÉS du chlorure.	NOMBRE des divisions de la burette.
1°	1000	35°	28,5	69°	14,5
2	500	36	27,7	70	14,2
3	344	37	27	71	14
4	250	38	26,2	72	13,8
5	200	39	25,5	73	13,6
6	166	40	25	74	13,5
7	143	41	24,4	75	13,2
8	125	42	23,7	76	13,1
9	111	43	23,2	77	12,9
10	100	44	22,7	78	12,8
11	91	45	22,2	79	12,6
12	83,2	46	21,7	80	12,5
13	77	47	21,2	81	12,3
14	71,4	48	20,7	82	12,1
15	67	49	20,4	83	12
16	62,4	50	20	84	11,8
17	58,4	51	19,6	85	11,7
18	55,4	52	19,2	86	11,6
19	52,4	53	18,8	87	11,4
20	50	54	18,5	88	11,3
21	47,5	55	18,1	89	11,2
22	45,5	56	17,8	90	11,1
23	43,5	57	17,5	91	10,9
24	41,5	58	17,1	92	10,8
25	40	59	16,8	93	10,7
26	38,5	60	16,6	94	10,6
27	37	61	16,3	95	10,5
28	35,7	62	16,1	96	10,4
29	34,5	63	15,8	97	10,3
30	33,3	64	15,6	98	10,2
31	32,2	65	15,3	99	10,1
32	31,2	66	15,1	100	10
33	30,2	67	14,8	101	9,9
34	29,2	68	14,7	* 101,71	9,83

* Sous-chlorure pur.

Sur l'Acide lactique.

Par Mr J.-J. Berzélius.

Léopold Gmelin, dont les travaux ingénieux occupent une place si remarquable dans la chimie animale, s'est presque mis à la tête de ceux qui regardent l'acide lactique comme de l'acide acétique. Ce qui paraît principalement y avoir donné lieu, c'est qu'il obtint, en distillant les liquides qui contiennent de l'acide lactique, un produit qui rougissait faiblement le papier de tournesol, et qui, saturé par l'eau de baryte, puis évaporé, laissait une pellicule blanche qui donnait l'odeur d'acide acétique lorsqu'on le traitait par l'acide sulfurique.

J'ai répété cette distillation, et j'ai obtenu absolument les mêmes résultats que L. Gmelin; mais, par le mélange du sel avec l'acide sulfurique, je n'ai jamais senti une odeur d'acide acétique, ou, pour parler plus exactement, une odeur acide. Cela n'arrivait que lorsque le produit de la distillation contenait de l'acide muriatique; car, toutes les fois que le mélange m'a semblé sentir l'acide acétique, il a donné, en l'étendant d'eau et y versant du nitrate d'argent, un précipité visible de chlorure d'argent. Lorsque j'ai soumis l'acide lactique pur dissous dans l'eau à la distillation, j'ai obtenu un produit qui rougissait le papier de tournesol, et qui, évaporé à une douce chaleur, a laissé de l'acide lactique. Je crus l'énigme résolue en admettant que l'acide lactique, comme l'acide borique, distille en petite quantité. J'ai donc

mêlé du lactate de potasse avec de l'acide tartrique en léger excès, et j'ai distillé ce mélange avec beaucoup de précaution, jusqu'à ce qu'il s'en fût volatilisé un peu plus des $\frac{9}{10}$. Ce produit, évaporé ensuite, a donné de l'acide lactique. Mais, après son entière évaporation, on a aperçu des cristaux qui, dissous dans l'alcool, ont laissé des traces de tartrate acide de potasse.

On voit par là combien il est difficile d'empêcher, dans un petit appareil à distiller, comme une cornue de verre, qu'une portion du nuage subtil qui se forme pendant l'ébullition par le jaillissement des bulles, ne se mêle avec la vapeur d'eau dans le col de la cornue et ne passe dans le récipient. Par une seconde distillation, le produit perd toute trace d'acide; ce qui ne pourrait avoir lieu si l'acide qui s'y trouve était de l'acide acétique. La même chose se reproduit d'une manière encore plus prononcée dans la distillation de liquides animaux, qui souvent sont si visqueux, qu'ils sont prêts, pendant tout le temps qu'on les distille, de passer dans le récipient. A ces remarques je dois encore ajouter que l'on n'obtient jamais un sel cristallisé avec la baryte par l'expérience de Gmelin, tandis que le contraire arrive toujours avec l'acide acétique distillé.

Ce qui précède ne regarde que cette question facile: L'acide lactique est-il simplement de l'acide acétique qui pourrait être purifié en le distillant avec l'eau? Question à laquelle on doit répondre négativement. Il en est une autre toute différente de la première : L'acide lactique se comporte-t-il avec l'acide acétique comme l'acide sulfovinique avec l'acide sulfurique? car, d'après cette question, l'acide lactique ne cesserait point d'être

un acide particulier, et le nom d'acide acétique ne pourrait plus lui être appliqué. Considéré sous ce point de vue, l'acide lactique devrait se décomposer réellement en acide acétique et en une matière animale, de telle manière que ce qui se séparerait ne serait point un produit, mais simplement un extrait. Car il est clair que si cela n'arrivait pas, l'acide lactique devrait être considéré comme un acide particulier, puisqu'il n'y a point de fondement pour le regarder comme autre chose.

J'ai donc fait quelques recherches d'après l'idée que l'acide lactique était une combinaison d'acide acétique avec une matière animale non volatile, mais qu'on peut en séparer. Toutes mes tentatives ont été infructueuses, et je ne citerai pour cela que celles qui viennent le mieux à l'appui de mon opinion. Comme on le sait, l'acétate d'ammoniaque est si volatil que, dissous dans l'eau, il se distille avec elle. J'avais trouvé de plus que la matière extractive qui accompagne l'acide lactique et ses sels se laisse calciner jusqu'au brun, sans que les lactates soient décomposés. Ayant donc fait concentrer de l'acide lactique au bain-marie, je l'ai fait chauffer le plus près possible de la température à laquelle la matière extractive devient brune, et j'ai fait passer dessus un courant assez rapide de gaz ammoniac pendant plus d'une heure. Alors j'ai cessé de chauffer, et le gaz ammoniac a été chassé de l'appareil par le gaz hydrogène. La masse restante sentait le hareng rôti, et était de couleur brune, mais transparente, rougissait le papier de tournesol, avait une saveur acide et un arrière-goût salé venant d'un peu d'ammoniaque absorbée qui s'était changée en un sel acide. Il résulte de là que l'acide lactique ne con-

tient pas d'acide acétique ; car à une température qui est près de décomposer la matière animale, et qui surpasse celle à laquelle le vinaigre se volatilise, cet acide se dissiperait dans une atmosphère de gaz ammoniac pour lequel il doit avoir une bien plus grande affinité que pour une matière animale.

Cependant il n'est pas si facile de séparer la matière animale qui rend impur l'acide lactique, quoique, d'après ma conviction, elle n'adhère à ses sels que par la raison qu'il possède avec eux une même solubilité, et que les sels ont un penchant très-faible à se séparer de lui par la cristallisation.

Les méthodes suivantes indiquent le moyen par lequel j'ai obtenu un acide lactique plus pur que celui dont on s'est servi jusqu'ici, quoique cependant il ne le soit pas encore absolument.

On dissout dans l'alcool concentré l'extrait alcoolique acide retiré des liquides du lait ou de la viande ; on mêle la liqueur avec une dissolution d'acide tartrique dans l'alcool d'égale force tant qu'il se manifeste encore un précipité ; on laisse reposer 24 heures dans un lieu froid, afin que tout le sel double d'acide tartrique que retient le mélange se dépose. On évapore l'alcool, on dissout le résidu dans l'eau, et l'on ajoute du carbonate de plomb bien broyé, tant qu'il s'en dissout encore et jusqu'à ce que la dissolution ait une saveur douce ; alors on traite d'abord par du charbon animal, puis, pour enlever le plomb, par le gaz hydrogène sulfuré. Après cela on évapore le liquide jusqu'à ce que tout le gaz hydrogène sulfuré soit chassé, et on le mêle avec de l'hydrate d'oxidule d'étain récemment préparé, bien lavé et encore humide, avec

lequel on le laisse plusieurs jours en l'agitant quelquefois. Le lactate basique d'oxidule d'étain qui se produit, bien lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide lactique le plus pur que j'aie pu obtenir jusqu'à présent.

Mais de cette manière on n'obtient qu'une partie de l'acide; une quantité notable reste dans le liquide, et je ne saurais dire si cet acide est un autre acide, et par conséquent si l'acide lactique a été décomposé en deux acides différens par le traitement qu'il a subi, ou bien si l'acide lactique forme avec l'oxide d'étain un sel soluble dans l'eau, qui n'est pas décomposé par l'oxidule, car lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré la liqueur digérée avec l'oxidule d'étain, il se précipite du sulfure d'étain au *maximum*. Si l'on essaie par une digestion à une forte chaleur, d'augmenter le produit en acide lactique, ou si l'on précipite un lactate d'alcali avec le chlorure d'étain, la matière extractive et l'acide lactique se réunissent en commun avec l'oxidule d'étain, quoiqu'une grande partie de matière extractive reste cependant dans la liqueur.

On sature exactement l'acide libre de l'extrait alcoolique avec du carbonate de potasse ou de soude, on dessèche la dissolution et l'on chauffe la masse dans un bain de sable jusqu'à ce qu'elle se fonde, devienne brune et répande une odeur urineuse. Lorsque cette odeur a été remplacée par celle de hareng ou de viande rôtis, on ôte la masse du feu, on la dissout dans l'eau, on la traite par une lessive de charbon animal jusqu'à ce qu'elle devienne incolore, on filtre, on évapore jusqu'à siccité, et on dissout le sel dans l'alcool; on le décompose par l'acide tartrique, on fait disparaître celui-ci avec le carbonate

de plomb par le moyen ci-dessus indiqué, on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore. De cette manière on obtient l'acide incolore; mais il contient cependant encore un extrait qui a été décoloré par le charbon de la lessive du sang, et il est moins pur que celui qu'on obtient par l'oxidule d'étain.

L'acide lactique obtenu de l'une ou l'autre manière est incolore, sans odeur, possède une saveur acide mordante, qui par l'addition d'eau diminue très-promptement; tellement qu'après avoir un peu étendu l'acide, on lui trouve à peine de la saveur. Évaporé à 100° c. jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien, l'acide que l'on a préparé avec l'oxidule d'étain coule difficilement comme une huile grasse; celui qu'on a obtenu par le second procédé peut être retourné avec le vase qui le contient, sans qu'il change de place; tous deux se liquéfient à l'air; le premier devient liquide, le second sirupeux. Le chauffe-t-on fortement, il devient brun, entre en légère ébullition, et répand une odeur suffocante, analogue à celle de l'acide oxalique chauffé; puis il se noircit, se boursouffle, répand une odeur de matière végétale brûlée, et laisse un charbon poreux. Il se dissout dans l'alcool en toutes proportions, mais en petite quantité dans l'éther.

Ses sels à l'état de pureté sont comme inconnus. Ceux que Scheele a décrits étaient tous semblables à de la gomme et incristallisables, excepté les lactates de magnésie et de zinc qu'on peut obtenir en cristaux. C'est ainsi que je les ai obtenus. Ils se dissolvent généralement dans l'alcool, mais quelquefois assez lentement, à cause de différentes matières animales extractives. Ils deviennent aussi assez difficiles à dissoudre dans l'alcool, lors-

qu'ils contiennent un excès de base; mais lorsqu'on le sature, ils se dissolvent facilement. Par la distillation sèche, ils donnent un liquide acide dont l'odeur a quelque chose d'analogue à celle des tartrates, une huile inflammable et des gaz.

Le lactate de potasse préparé avec l'acide purifié par l'oxidule d'étain donne, quand on l'évapore à 80° c., une masse saline cristalline qui devient humide et même liquide à l'air.

Le lactate de soude, formé du même, ne présente aucun indice de cristallisation, tant que l'acide prédomine; mais dès qu'on le sature par le carbonate de soude, qu'on le dessèche et le dissout dans l'alcool, on obtient, en faisant évaporer à une température de 50° c., un sel cristallisé, couvert d'une masse dure, incolore et transparente, qui devient humide à l'air.

Le lactate d'ammoniaque, auquel on conserve un excès d'ammoniaque pendant l'évaporation, présente des traces de cristallisation. L'ammoniaque s'en va, et laisse un sel acide déliquescent. Par la distillation, il perd la plus grande partie de son ammoniaque avant que l'acide commence à se décomposer, ce qui a déjà été observé par Scheele.

Les sels de *baryte* et de *chaux* ne sont connus que sous la forme de masses non déliquescentes, transparentes et semblables à la gomme. Le sel de *magnésie*, évaporé à une douce chaleur, se prend en cristaux grenus, ce que Scheele a encore remarqué; mais par une plus rapide évaporation, il se prend en une masse gommeuse qui n'est pas déliquescente. Le *lactate de magnésie et d'ammoniaque* cristallise en prismes acicu-

laires, et qui ne s'altèrent point à l'air. On peut l'obtenir en décomposant une dissolution du sel de magnésie par l'ammoniaque étendue d'eau, aussi long-temps qu'il y a précipité, puis on filtre et on évapore.

Le *lactate de plomb* donne aussi un sel gommeux; mais ayant une fois laissé reposer long-temps une dissolution sirupeuse, j'obtins un sel grenu qui, après avoir été séparé avec l'alcool de la dissolution sirupeuse, devint, par la dessication, léger, et d'un brillant d'argent, comme la lessive du sang précipitée avec l'alcool. Il ne s'altère point à l'air, et se dissout dans l'alcool. En général, l'acide lactique a la propriété de donner un sel de plomb soluble dans l'alcool, caractère par lequel il se distingue de beaucoup d'autres acides. Lorsque le sel neutre est décomposé avec un peu d'ammoniaque caustique, il se précipite un sel basique. On l'obtient aussi en faisant digérer le sel neutre avec un excès d'oxide de plomb; celui-ci enfle et devient plus volumineux. Le sel basique se dissout très-difficilement dans l'eau; il est le plus souvent coloré par de la matière extractive; sa dissolution aqueuse est troublée par l'acide carbonique de l'air, a une réaction alcaline et une saveur astringente. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau et qu'on filtre la solution bouillante, la plus grande partie du sel en dissolution se précipite sous forme de poudre d'un jaune clair. Si on dessèche ce sel basique, il devient farineux et doux au toucher, et si on l'enflamme en un point, il brûle comme l'amadoue, et laisse du plomb réduit en grande partie et correspondant en oxide de plomb à environ 83 pour cent du poids du sel.

Le *lactate de cuivre* est vert et ne cristallise pas. Sui-

vant Scheele, le *lactate de zinc* cristallise. Le lactate de peroxide de fer est d'un rouge-brun, gommeux et insoluble dans l'alcool. Le *lactate d'oxidule de mercure* est déliquescent, et se dissout dans l'alcool; mais il y est facilement décomposé en donnant un précipité de carbonate d'oxidule de mercure, et le liquide prend une odeur éthérée. Le *lactate d'oxide de mercure* est rouge, gommeux et déliquescent. Il dépose au bout de quelques semaines une poudre demi-cristalline sur laquelle on n'a point encore fait de recherches. Le *lactate d'argent* se dessèche en une masse gommeuse, transparente et molle, qui a une saveur métallique désagréable, se dissout dans l'alcool, mais elle se décompose un peu; elle devient jaune-vert par la dessication, et rouge lorsqu'on la redissout dans l'eau. Elle dépose alors un précipité brun argentifère.

Ce qu'on vient de dire ne se rapporte expressément qu'aux lactates plus ou moins souillés par l'extrait alcoolique. Ils sont encore inconnus, comme on le suppose bien, à l'état de pureté. Ceux qui s'occuperont à l'avenir de cet objet doivent avoir principalement pour but, dans leurs recherches, de savoir si ce que l'on a nommé acide lactique est un mélange de deux acides qui se ressembleraient, mais cependant donneraient des sels différens.

(*Annalen der Physik*, t. XIX, p. 26.)

on n'observe plus de matière huileuse, mais une substance cristalline en aiguilles très-fines.

Si l'on met dans un tube de verre une petite quantité de potassium, et par-dessus de l'esprit pyroacétique, il se manifeste une action des plus vives; beaucoup de chaleur se dégage, et le liquide s'épaissit en prenant une couleur d'un jaune brun. Peu d'instans après, une substance oléagineuse se rassemble à la surface du liquide; elle a une belle couleur verte, et une odeur analogue à celle de la menthe; elle est certainement identique avec la matière huileuse obtenue par le chlore. Le liquide duquel elle s'est séparée contient de l'acétate de potasse.

Etats romains. Forli, 1er mai 1831.

Lettre *de M.* Guimet *à M.* Gay-Lussac, *sur la Fabrication de l'outremer.*

Monsieur,

L'intérêt avec lequel vous avez bien voulu accueillir mes premiers résultats sur la fabrication de l'outremer, me détermine à vous faire part des nouveaux perfectionnemens que j'ai obtenus dans la préparation de cette couleur. Dans les arts, après la bonne qualité des produits, rien n'est plus essentiel que le bon marché au moyen duquel on leur procure une foule d'emplois nouveaux. C'est vers ce but que j'ai constamment dirigé mes efforts depuis deux ans, et je pense l'avoir atteint.

L'expérience a déjà prouvé que le bleu d'outremer pouvait remplacer avec avantage et économie, non-

seulement le bleu de cobalt destiné à la peinture, mais encore l'azur ou verre coloré par l'oxide de cobalt, lequel s'emploie en quantités énormes pour l'azurage des papiers, toiles, calicots, mousselines, etc., et que l'Allemagne est en position de fournir à toute l'Europe. Pour ce qui concerne la peinture, le résultat ne m'a jamais paru douteux; mais, pour les azurages, je n'avais en quelque sorte aucun espoir, à cause du bas prix de l'azur de cobalt, dont la plus belle qualité ne coûte que 2 fr. 75 c. à 3 fr. la livre, et il m'était impossible d'établir mon outremer à un prix aussi bas, lorsqu'un essai dans l'azurage des papiers changea toutes mes idées à ce sujet.

Il y a bientôt un an que M. Elie Montgolfier, fabricant distingué de papiers, ayant vu un échantillon de mon bleu, conçut l'idée de l'employer en remplacement du cobalt dans l'azurage des papiers, et sur sa demande, je mis à sa disposition la quantité d'outremer suffisante pour faire un essai en grand dans la belle papeterie de MM. Canson frères, à Annonay. Le papier à lettre, azuré par ce moyen, avait une aussi belle nuance qu'avec le cobalt, et la teinte obtenue était plus uniforme; mais le résultat le plus important sous le rapport industriel, c'est que une livre d'outremer, à cause de son intensité et de son extrême division, azure autant de papier que dix livres du cobalt le plus beau et le plus fin. Pour rendre ce fait encore plus évident, j'ai cédé à diverses papeteries des environs de Lyon deux cents livres d'outremer au prix de 20 francs la livre; et l'expérience de neuf mois ayant prouvé qu'à ce prix mon bleu était moins coûteux que le cobalt, je me suis décidé à donner

une grande extension à ma fabrication, et, afin de favoriser les fabricans éloignés de Lyon, j'ai fixé le prix à 16 francs la livre.

L'outremer destiné aux peintres exigeant une purification particulière, et pour lequel on fait un choix dans toute la fabrication, son prix est de 60 francs la livre pour la qualité supérieure et superfine. La seconde qualité ne se vend que 20 francs.

Ce qui a été obtenu pour l'azurage des papiers s'applique également à celui des calicots, mousselines, etc. Plusieurs apprêteurs de Tarare l'emploient déjà à ce dernier usage, et à mesure que nous donnons de la publicité à ces résultats, il nous arrive de nouvelles demandes dont quelques-unes sont tellement considérables, que je me suis décidé à fabriquer l'outremer très en grand. Je viens d'acheter, à trois lieues de Lyon, une propriété pour y former un établissement capable de suffire à toute la consommation. Mon beau-frère, qui n'a pas cessé de me seconder d'une manière distinguée, dirigera la nouvelle fabrication, pour le succès de laquelle je suis décidé à faire tous les sacrifices nécessaires. Nous aurons de grandes difficultés à surmonter dans les commencemens, mais nous espérons y parvenir avec de la persévérance et la protection des personnes éclairées.

J'ai la conviction que, dans un temps qui n'est pas éloigné, la France sera entièrement affranchie du tribut qu'elle paie à l'étranger pour le bleu de cobalt employé dans la peinture et les azurages, et que même nous pourrons, en cas de réussite, obliger les étrangers à se pourvoir chez nous des bleus à azurer. Le cobalt n'aurait

d'autre emploi que la vitrification et l'azurage des faïences. L'outremer étant inaltérable aux alcalis caustiques, on conçoit combien cette propriété est favorable pour azurer les linges.

En outre, on peut employer l'outremer dans les papiers peints, la peinture des fleurs artificielles, dans toutes les espèces de peinture à l'huile, et je l'ai même appliqué à la teinture de certaines étoffes. Le crêpe se teint parfaitement avec l'outremer, et donne une couleur bleue dont les reflets sont d'une richesse extraordinaire et d'une solidité à l'épreuve. A la première occasion, je vous en adresserai un échantillon.

Je craindrais d'abuser de vos momens en m'étendant davantage sur cet objet. Je vous prie seulement d'accueillir mes efforts avec indulgence, persuadé que de plus habiles que moi sauront tirer parti des résultats obtenus qui peuvent rendre service à l'industrie française.

Lyon, 25 mai 1831.

MÉMOIRE *sur le radical métallique de la magnésie.*

PAR M. BUSSY.

(Extrait.)

LORSQU'EN 1828, M. Wœhler publia son procédé pour retirer le métal de l'alumine par la décomposition du chlorure d'aluminium par le potassium, M. Bussy crut, par analogie, qu'on pourrait séparer, par ce pro-

cédé, le *glucinium* du chlorure de glucinium : les résultats confirmèrent cette opinion. Depuis cette époque, il est parvenu à isoler le magnésium du chorure de magnésium. C'est cette opération qui fait le sujet du Mémoire qu'il a adressé à l'Académie royale des Sciences, dans sa séance du 25 janvier 1830, et que nous allons analyser.

Préparation du chlorure de magnésium.

Bien que la magnésie chauffée au rouge puisse être décomposée par le chlore, on obtient difficilement ainsi le chlorure de magnésium : on se le procure aisément en mélangeant préalablement la magnésie avec du charbon très-divisé. L'auteur propose de prendre parties égales d'amidon et de magnésie calcinée; après les avoir bien mélangées à l'aide d'une petite quantité d'eau, il divise la masse en petites parties, que l'on calcine fortement dans un creuset, à l'abri du contact de l'air. Il place ensuite ce mélange dans un tube de porcelaine, dans lequel il fait passer un courant de chlore, et dont il élève la température au rouge. Au bout de quelque temps, le chlorure de magnésium, qui est fixe et fusible, coule le long du tube de porcelaine, et se solidifie à l'extrémité. Il présente alors une masse blanche, cristalline, offrant dans sa cassure de grandes lames brillantes, légèrement flexibles, ayant l'aspect du blanc de baleine; il est très-soluble dans l'eau, d'une saveur piquante et amère, et attire fortement l'humidité de l'air. Il est bon de faire observer que Œrsted et plusieurs autres chimistes ont déjà appliqué ce procédé à la préparation de divers autres chlorures.

Préparation du magnésium.

M. Bussy, pour obtenir ce métal, prend un tube de verre, d'un centimètre environ de diamètre intérieur, un peu fort. Ce tube, long de 40 à 50 centimètres, est recourbé en cornue à l'une de ses extrémités. Après y avoir introduit cinq ou six fragmens de potassium de la grosseur d'un pois dans la partie courbe et dans la partie droite, il y introduit des fragmens de chlorure de magnésium, en interposant entre eux quelques petits morceaux de porcelaine, afin d'éviter que, par la fusion, le chlorure ne se réunisse en une seule masse. Cette portion de tube est ensuite chauffée, et, lorsqu'elle est presque au rouge obscur, on y fait passer le potassium en vapeur, en chauffant la branche courbe du tube qui le renferme. Il se produit alors une incandescence très-vive, qui se propage successivement dans tout le tube. Quand le tube est refroidi, la masse intérieure présente des globules blancs métalliques disséminés dans le chlorure non décomposé. Si l'on traite alors cette masse par l'eau, il se produit un dégagement d'hydrogène dû à un peu de potassium; il se forme en même temps des flocons blancs de magnésie, dus à la décomposition d'une portion de chlorure de magnésium par la potasse formée, et il se précipite au fond du vase des globules brillans, ayant l'éclat et la blancheur de l'argent. On les sépare en décantant le liquide, et lavant à plusieurs reprises.

Propriétés du magnésium.

Ce métal est blanc d'argent, très-brillant, très-malléable, s'aplatissant en paillettes sous le marteau, fusible à une température qui n'est pas très-élevée, inaltérable à l'air sec, perdant son éclat métallique à l'air humide, et se recouvrant d'une couche blanche d'oxide: toutefois, cet effet est très-limité, et se borne à la surface du métal; lorsqu'on chauffe à l'air de très-petits fragmens de magnésium, ils brûlent en scintillant comme le fer dans l'oxigène; les morceaux plus volumineux se convertissent lentement et difficilement en magnésie pure; l'eau pure, privée d'air, n'a pas d'action sur le magnésium; portée à l'ébullition, elle en dégage quelques bulles d'hydrogène. Certaines substances salines favorisent singulièrement la décomposition de l'eau par le magnésium; les acides étendus d'eau attaquent ce métal avec dégagement d'hydrogène. Le magnésium ne s'amalgame directement avec le mercure qu'à l'aide de la chaleur; il suffit d'une fort petite quantité de magnésium pour faire perdre au mercure sa fluidité. Cet amalgame, agité dans des vases de verre, se recouvre d'un enduit métallique semblable à l'amalgame de bismuth. JULIA-FONTENELLE.

SUR *le Radical métallique de la magnésie.*

PAR M. JUST. LIEBIG.

BUSSY a décrit, dans le *Journal de Chimie médicale* (mars 1830, p. 141), les propriétés du magnésium qu'il

avait produit par le traitement du chlorure de magnésium avec le potassium. La manière d'être et les propriétés de ce métal m'ont paru être si extraordinaires que je me suis déterminé à répéter les expériences de Bussy.

Ce chimiste avait obtenu le chlorure de magnésium en faisant passer du chlore sur un mélange rouge de magnésie et de charbon. Mais on peut se le procurer beaucoup plus facilement en évaporant à sec parties égales d'hydrochlorate de magnésie et de sel ammoniac, et en projetant le mélange par petites parties dans un creuset de platine rouge, que l'on continue à chauffer jusqu'à ce que tout le sel ammoniac soit évaporé, et que le chlorure soit en fonte tranquille.

On obtient une masse de chlorure de magnésium blanche, transparente, et qui a beaucoup de ressemblance avec le mica pur.

On porte au fond d'un tube de verre perpendiculaire, de 3 à 4 lignes de diamètre, dix à vingt boules de potassium de la grosseur d'un pois; on superpose le chlorure de magnésium en gros morceaux que l'on chauffe entre des charbons jusqu'à commencement de fusion, et alors, en inclinant le tube, on fait couler le potassium devenu fluide à travers le chlorure de magnésium. Le chlorure de magnésium est réduit avec dégagement de lumière. On traite ensuite la masse refroidie avec de l'eau, et il se rassemble au fond du vase une quantité de petits globules métalliques d'un blanc d'argent, très-brillans et très-durs. On peut les forger et les limer; ils ne s'altèrent pas dans l'eau froide ou chaude. Mêlés avec du chlorure de potassium, et chauffés dans un creuset de

terre, plusieurs globules se sont réunis à une température qui ne m'a pas paru supérieure à celle où l'argent entre en fusion.

Ce métal se dissout à froid dans l'acide acétique étendu avec dégagement d'hydrogène, sans laisser le moindre résidu. La dissolution ne contient, outre la magnésie, aucun oxide métallique étranger. Avec l'acide nitrique il se développe, à une température ordinaire, beaucoup de gaz nitreux, et, avec de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux.

Ce métal, chauffé à l'air ou dans l'oxigène, brûle de l'éclat le plus vif à la température où le verre de bouteille s'amollit. La partie intérieure du vase est enduite de magnésie, et, à la place où était le métal, l'on remarque une tache noire qui m'a paru être du silicium, parce qu'elle n'a pas disparu par l'action d'acides bouillans.

Ce métal ne se réunit pas au soufre par la fusion ; il s'enflamme dans le chlore.

La dissolution de ce métal dans l'acide sulfurique donne par l'évaporation des cristaux de sulfate de magnésie pur. J'ai pensé que ces expériences pouvaient intéresser en ce qu'elles constatent l'existence d'un métal dont les propriétés ont droit de fixer l'attention des chimistes.

ANALYSE *des séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du lundi 4 avril 1831.

Un Mémoire pour le prix fondé par M. Alhumbert, avec des préparations et un volume de planches, est renvoyé à la future Commission chargée de décerner ce prix.

Le ministre de la marine invite l'Académie à accélérer le Rapport du Traité complet de la Construction des cartes et de la Réduction des routes de M. Andremase. Les Commissaires annoncent ce Rapport comme prochain.

Une Lettre de M. Karasin de Chanof sur une substance nommée *pyrogonum*, sur laquelle M. Karasin avait déjà adressé une Note à l'Académie, est renvoyée ainsi que la Note susdite à MM. Chevreul et Sérullas.

M. Dureau de Lamalle propose un nouveau système de sténographie. MM. Girard et Ampère l'examineront.

Une Lettre de M. Lassis, où il demande à l'Académie diverses déclarations touchant les travaux qu'il lui a présentés au sujet des maladies épidémiques, est renvoyée à la Commission du *cholera-morbus*.

Une réclamation de M. Gallois, au sujet de son Mémoire sur les équations, est renvoyée aux Commissaires MM. Lacroix et Poisson.

M. de Grégori communique les détails des moyens employés par le marquis Origo, commandant des pompiers de Rome, pour préserver les pompiers de l'action de la flamme.

M. Becquerel fait connaître qu'au moyen de très-faibles courans électriques il est parvenu à obtenir avec la chaux et le sucre ou la gomme, des cristaux de chaux carbonatée, et qu'il est probable que le procédé dont il s'est servi pourra être employé pour déterminer de nouveaux composés dans ces substances organiques.

M. Magendie annonce que M. Combette a déposé à son laboratoire l'encéphale d'une fille qui n'avait aucune trace de cervelet ni de pont de Varole.

M. Cordier présente un Mémoire de M. Tournal sur les cavernes à ossemens du département de l'Aude.

MM. Ampère et Navier font un Rapport sur un Mémoire de M. Liouville. D'après les observations de M. Poisson, la décision de l'Académie est ajournée.

MM. Arago, Beautems-Beaupré et Puissant font un Rapport très-favorable sur le Mémoire de M. Coraboeuf touchant les opérations géodésiques des Pyrénées et la comparaison du niveau des deux mers. Les conclusions de ce Rapport sont adoptées par l'Académie.

M. Gay-Lussac lit un Mémoire sur l'acide oxalique.

MM. Biot et Champollion lisent un Mémoire intitulé : *Recherches sur l'année vague des Egyptiens.*

L'Académie élit au scrutin une Commission chargée de décerner le prix fondé par M. Alhumbert. Elle est composée de MM. G. Cuvier, Geoffroy Saint-Hilaire, Duméril, de Blainville et Serres.

Séance du lundi 11 *avril* 1831.

M. Geoffroy St.-Hilaire dépose un Mémoire intitulé : *Des monstres bicorps unicéphales, à l'occasion d'un*

genre nouveau nommé Déradelphes. En attendant que le temps lui permette d'en donner lecture, il signale verbalement les principaux résultats auxquels son travail l'a conduit.

M. Serres signale quelques conséquences importantes sur la formation ou la préexistence des organes qui lui paraissent découler des observations de M. Geoffroy.

M. Biot continue la lecture de son Mémoire sur l'année vague des Égyptiens.

On nomme au scrutin la Commission qui présentera une question pour le grand prix des sciences physiques à décerner en 1833.

Les Commissaires sont MM. Cuvier, Mirbel, Blainvilles, Serres et Chevreul.

Séance du lundi 18 *avril* 1831.

Une analyse des ouvrages de MM. Loder et autres médecins russes sur l'épidémie de Moscou, par M. Leymerie, est renvoyée à la Commission du *cholera-morbus*.

M. Silvestre est nommé au scrutin pour remplacer feu M. de Montbret à la Commission de statistique.

M. Civiale commence la lecture de quelques Remarques sur la taille hypogastrique.

M. Jomard adresse un Rapport sur les méthodes et l'impression de la tachygraphie fait à la Société d'Encouragement, et l'accompagne de quelques réflexions.

M. Léon Dufour adresse une Note sur des cheveux semblables à ceux de la tête venus sur la croupe d'un jeune homme.

Un Mémoire du même correspondant sur le froid de 1830 est renvoyé, d'après sa demande, à l'examen de MM. Bouvard, Arago et Mathieu.

M. de Humboldt lit un Mémoire sur la grande collection qu'il a publiée avec MM. Bonpland et Kunth et sur plusieurs questions de physique générale, surtout de climatologie et de magnétisme terrestre et de géographie volcanique. Il expose avec plus de développement les causes perturbatrices de différens ordres qui, dans la distribution de la chaleur sur le globe, ont modifié le non-parallélisme (les inflexions) des lignes isothermes.

M. Boubée lit un Mémoire géologique sur le bassin de Toulouse. MM. Brongniard, Brochant et Cordier, Commissaires.

Séance du lundi 25 avril 1831.

M. Leymerie adresse la suite de l'analyse qu'il a faite des Mémoires venus de Russie sur le *cholera-morbus*. Cette pièce est renvoyée à la Commission que l'Académie a chargée de rendre compte de tout ce qu'elle a reçu concernant cette maladie.

M. Moreau de Jonnès communique des détails récens sur les progrès du *cholera-morbus* en Bessarabie, en Moldavie et dans les gouvernemens de Podolie et de Volhynie.

M. Larrey fait un Rapport sur le compte rendu que M. Civiale avait présenté concernant les calculeux traités à l'hôpital Necker.

M. Girard, au nom d'une Commission, fait un Rap-

port sur un Mémoire de M. Costaz concernant la division et la nomenclature des monnaies.

M. Dupuytren rend un compte verbal de l'ouvrage de M. Hippolyte Larrey, intitulé : *Relation chirurgicale des événemens de juillet* 1830 *à l'hôpital militaire du Gros-Caillou.*

M. Brongniard fait un Rapport favorable sur un Mémoire de M. Dufrénoy, intitulé : *Des caractères particuliers que présente le terrain de craie dans le sud de la France et sur les pentes des Pyrénées.*

M. Sérullas lit un Mémoire intitulé : *Emploi de l'acide perchlorique comme réactif propre à distinguer et à séparer la soude de la potasse libre ou combinée à des acides.*

M. Blainville commence la lecture d'un Mémoire de M. Colard de Martigny, intitulé : *De l'influence de la circulation sur la chaleur animale.*

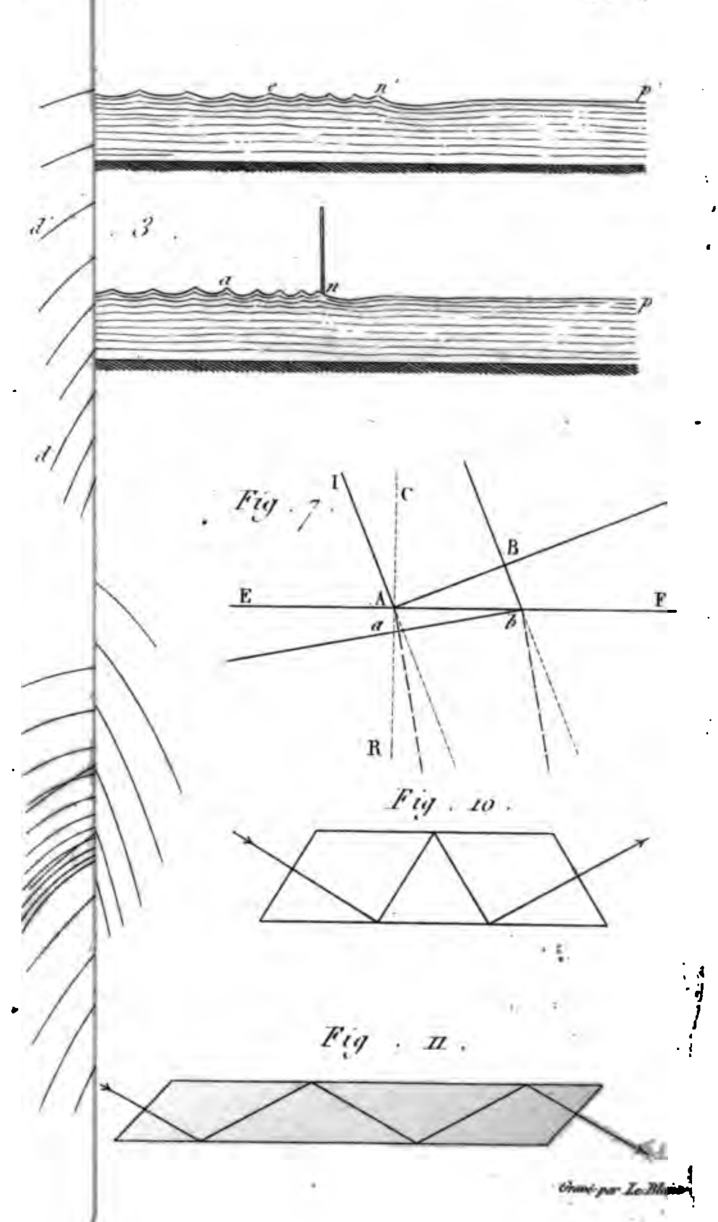
FIN DU TOME QUARANTE-SIXIÈME.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	763,25	+ 5,2	68	762,66	+ 5,7	60	761,70	+ 6,0	58	760,07	+ 2,5	70	+ 6,0	+ 2,5	Nuageux.	N. E. très-fort.
2	756,87	+ 4,3	74	756,33	+ 6,3	71	755,25	+ 9,5	63	755,09	+ 5,3	82	+ 9,5	+ 0,0	Couvert.	E.
3	753,23	+ 9,9	78	752,17	+12,1	74	750,50	+14,2	62	749,52	+11,5	74	+14,7	+ 3,7	Serein.	N. E.
4	747,97	+ 8,0	84	747,02	+11,5	76	745,60	+15,0	64	745,10	+10,0	80	+15,0	+ 6,2	Serein.	N. E.
5	745,27	+ 8,0	84	745,40	+10,2	80	744,80	+11,2	75	745,38	+ 7,5	83	+11,2	+ 5,2	Couvert.	N. O.
6	746,62	+10,3	70	746,12	+16,0	55	745,30	+15,5	55	744,44	+ 9,0	80	+16,0	+ 6,0	Couvert.	S.
7	742,36	+13,2	78	741,76	+18,2	58	741,28	+19,0	51	742,45	+12,7	78	+19,0	+ 7,0	Nuages.	S.
8	744,37	+14,3	68	744,18	+18,0	50	743,40	+18,5	45	744,30	+15,0	58	+18,5	+ 8,5	Quelques éclaircies.	S. très-fort.
9	747,30	+16,6	66	747,10	+20,2	51	746,43	+20,0	50	747,16	+15,0	62	+20,2	+12,2	Couvert.	S.
10	749,60	+13,5	78	750,03	+17,5	72	750,03	+19,3	70	751,36	+13,0	76	+19,3	+11,5	Couvert.	S. O.
11	754,04	+18,2	60	754,35	+19,2	58	754,02	+19,7	48	754,52	+14,5	62	+19,7	+ 9,2	Nuageux.	S.
12	754,52	+18,8	70	754,00	+22,0	60	752,50	+21,9	50	751,90	+16,5	58	+22,0	+ 9,8	Eclaircies.	S.
13	751,70	+18,5	60	751,40	+21,7	50	750,46	+23,0	48	750,65	+15,5	58	+23,0	+12,7	Quelq. pet. éclairc.	S.
14	752,80	+15,2	74	753,40	+11,3	82	753,84	+10,8	80	755,55	+ 8,8	84	+15,2	+ 8,8	Pluie.	N.
15	756,18	+10,7	60	756,18	+12,6	50	756,14	+13,7	50	756,78	+10,5	60	+13,7	+ 4,7	Eclaircies.	N.
16	756,77	+11,5	75	756,26	+14,3	65	755,10	+13,5	60	754,70	+10,7	67	+14,3	+10,0	Nuageux.	N.
17	754,56	+ 9,7	76	754,08	+12,5	64	753,45	+10,5	67	754,30	+ 7,7	70	+12,5	+ 7,0	Couvert.	N.
18	753,32	+ 7,0	82	752,80	+ 7,0	85	751,74	+ 7,5	86	751,64	+ 5,8	86	+ 7,5	+ 5,3	Pluie.	N.
19	750,47	+ 9,2	84	749,82	+13,4	67	748,75	+15,2	58	749,30	+11,2	75	+15,2	+ 8,0	Quelq. pet. éclairc.	N.
20	748,34	+ 9,8	80	748,12	+12,5	74	747,33	+14,8	60	746,96	+10,8	70	+14,8	+ 7,5	Couvert.	N.
21	745,34	+ 8,5	80	744,54	+15,0	75	743,55	+15,5	61	742,00	+11,2	70	+15,5	+ 7,5	Couvert.	S.
22	742,08	+ 9,3	82	742,37	+12,8	68	742,74	+12,3	62	743,76	+ 7,5	78	+12,8	+ 7,5	Couvert.	S. O.
23	744,92	+10,5	78	744,90	+14,7	60	745,12	+14,3	50	747,68	+ 9,5	70	+15,0	+ 5,7	Eclaircies.	S.
24	751,00	+13,0	66	751,50	+16,5	60	751,52	+15,5	53	754,20	+12,6	73	+16,5	+ 5,2	Couvert.	N.
25	757,20	+12,6	75	756,92	+15,5	56	756,46	+15,7	51	756,65	+10,0	60	+15,7	+ 6,0	Nuageux.	O.
26	753,10	+16,5	60	751,36	+19,0	50	749,78	+19,5	46	749,56	+12,5	60	+19,5	+ 6,2	A demi couvert.	S.
27	748,30	+17,0	62	746,65	+20,0	51	745,00	+19,9	52	743,96	+10,9	80	+20,0	+ 7,0	Nuageux.	S. E.
28	739,83	+14,3	85	740,24	+15,5	84	740,08	+16,3	60	740,40	+10,3	70	+16,3	+10,3	Couvert.	O.
29	739,53	+13,5	80	740,00	+17,0	55	740,67	+12,5	60	742,20	+10,0	70	+17,0	+10,0	Nuageux.	S.
30	736,32	+10,8	82	734,20	+10,5	86	733,80	+14,8	82	737,50	+11,5	90	+14,8	+ 6,8	Pluie.	E.
1	749,68	+10,3	75	749,28	+13,6	65	748,43	+14,8	59	748,51	+10,2	74	+14,9	+ 6,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	753,27	+12,9	72	753,04	+14,7	65	752,33	+15,1	61	752,63	+11,2	69	+15,8	+ 8,3	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 4,670
3	745,76	+12,6	75	745,27	+15,6	65	744,87	+15,6	58	745,79	+10,6	71	+16,3	+ 7,2	Moyenn. du 21 au 30.	Terrasse, 3,980
	749,57	+11,9	74	749,20	+14,6	65	748,54	+15,2	59	748,97	+10,7	72	+15,7	+ 7,3	Moyennes du mois,	+11,5.

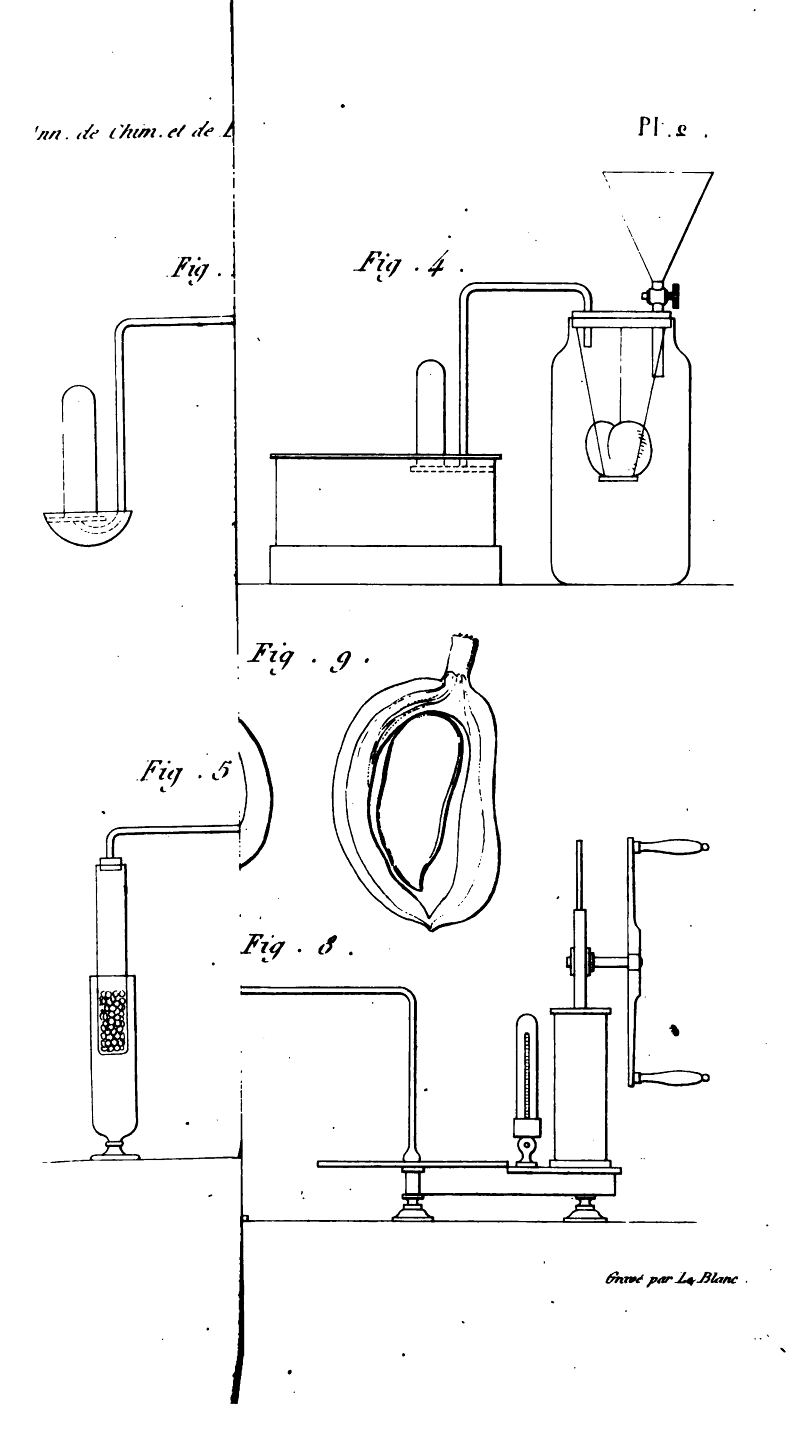
TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU QUARANTE-SIXIÈME VOLUME.



Gravé par Le Blanc



'nn. de Chim. et de L
Pl. 2.
Fig.
Fig. 4.
Fig. 9.
Fig. 5
Fig. 8.
Gravé par Le Blanc.

SM

Pl. 3.

Fig. 4.

A

t

c d

E

u

S

t

g. 5.

A

B

a R b

t

Gravé par LeBlanc

SM

